

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510126905.4

[51] Int. Cl.

C08F 232/08 (2006.01)

C08F 8/08 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100413898C

[22] 申请日 2002.12.12

[21] 申请号 200510126905.4

分案原申请号 02819081.5

[30] 优先权

[32] 2001.12.12 [33] US [31] 60/340,526

[73] 专利权人 住友电木株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 L·F·罗德斯 R·维卡里

L·J·兰格斯多弗

A·A·索比克 E·P·博伊德

B·本乃特

[56] 参考文献

US6136499A 2000.10.24

WO9733198A 1997.9.12

US6294616B1 2001.9.25

审查员 冯 奕

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 55 页 附图 6 页

[54] 发明名称

聚合物组合物及其用途

[57] 摘要

本发明涉及多环聚合物，多环聚合物的生产方法，以及其在制造集成电路中用作光刻胶的使用方法。在一实施方案中，本发明涉及由至少一种卤化多环单体或氢卤化多环单体形成的光刻胶组合物。在另一实施方案中，本发明涉及由至少一种卤化多环单体或氢卤化多环单体与至少一种非-卤化多环单体的共聚合而形成的光刻胶组合物。另外，本发明还涉及借此对所述光刻胶组合物进行后-处理以便获得下列之一或更多的方法：(1)降低聚合物组合物的光密度；和(2)降低聚合物组合物中剩余金属和/或单体的含量。此外，本发明还披露了用来生产本发明光刻胶组合物的催化剂体系，所述催化剂体系能够控制光刻胶产物的分子量。

1. 一种降低含重复单元的多环加成聚合物的光密度、剩余金属含量和剩余单体含量的方法，其中一部分重复单元包含酸不稳定侧基团和一部分重复单元含有卤代烃基取代基，所述聚合物含有末端不饱和基团，所述方法包括使所述末端不饱和基团与选自氢，过酸，硅氢化剂，以及加氢醛化剂中的一种后官能化剂反应。

2. 根据权利要求1的方法，其中所述过酸是冰醋酸和过氧化氢的混合物。

3. 根据权利要求1的方法，包括：

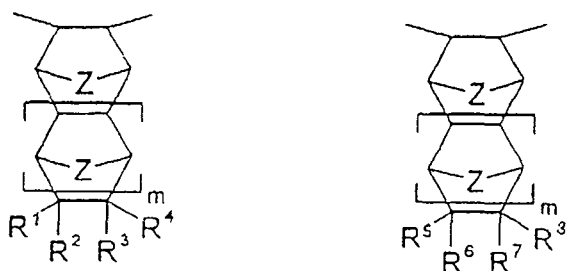
a) 使含所述聚合物和溶剂的混合物与过酸在高温下反应一段时间，以足以使所述末端不饱和基团环氧化；和

b) 从所述溶剂中分离所述环氧化的聚合物。

4. 权利要求3的方法，其中所述过酸是冰醋酸和过氧化氢 1:1 的混合物。

5. 权利要求3的方法，其中，所述混合物另外还包含纤维状离子交换树脂。

6. 权利要求5的方法，其中所述聚合物包含选自下式表示的一个或多个重复单元的重复单元：



其中 R_1 - R_4 独立地表示氢，直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基，直链或支链的 C_1 - C_{24} 卤代烃基，直链或支链的 C_2 - C_{30} 烯烃； $-(CH_2)_n-C-(O)OR^*$ ， $-(CH_2)_n-C(O)OR$ ， $-(CH_2)_n-OR$ ， $-(CH_2)_n-OC(O)R$ ， $-(CH_2)_n-C(O)R$ ， $-(CH_2)_n-OC(O)OR$ ， $-(CH_2)_n-C(R)_2-CH(R)(C(O)OR^{**})$ ， $-(CH_2)_n-(CR_2)_n-CH(R)(C(O)OR^{**})$ ， $-(CH_2)_n$

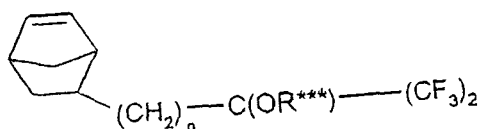
$-\text{C}(\text{OR}^{***})-(\text{CF}_3)_2$, $-(\text{CR}'_2)_n-\text{O}-\text{R}-$ 和 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{R})_2-\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OR}^{**})_2$; 其中, R' 表示氢, 直链或支链的 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基或 $-(\text{CH}_2)_s-\text{OH}$; R' 表示氢或卤素; R^* 表示酸不稳定部分; R^{**} 独立地表示 R 或 R' ; R^{***} 表示氢, $-\text{CH}_2\text{OR}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$; n 为0-10的整数; m 为0-5的整数; S 是1-10的整数; 并且 Z 表示氧, 硫, $-\text{NR}''-$ 或 $-(\text{CR}''_2)_p-$, 式中 R'' 表示氢且 p 等于1或2; 其中, R^5-R^8 独立地表示氢, 直链或支链的 $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ 烷基, 直链或支链的 $(\text{C}_2-\text{C}_{30})$ 烯烃; $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{OR}^*$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{OR}$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{R}$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{OR}$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{R})_2-\text{CH}(\text{R})(\text{C}(\text{O})\text{OR}^{**})$, $-(\text{CH}_2)_n-(\text{CR}_2)_n-\text{CH}(\text{R})(\text{C}(\text{O})\text{OR}^{**})$, $-(\text{CR}'_2)_n-\text{O}-\text{R}-$ 和 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{R})_2-\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OR}^{**})_2$; 式中 R 表示氢, 直链或支链的 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基; R' , R^* , R^{**} , n , m 和 Z 定义如上。

7. 权利要求6的方法, 其中 Z 为亚甲基。

8. 权利要求7的方法, 其中至少 R^1-R^8 之一选自式 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{OR}^*$ 表示的基团。

9. 权利要求8的方法, 其中至少 R^1-R^4 之一是由式 $\text{C}_r\text{X}''_{2r+1}$ 表示的卤代烃基, 式中 X'' 独立地选自氟, 氯, 溴和碘, 并且 r 为1-20的整数。

10. 权利要求8的方法, 其中所述含烃基的重复单元衍生自由下式表示的单体:



式中, n 为0-10的整数, R^{***} 如前所述。

11. 权利要求9的方法, 其中含烃基的重复单元衍生自单体 α, α -双(三氟甲基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇。

聚合物组合物及其用途

本申请是申请号为 02819081.5、申请日为 2002 年 12 月 12 日、发明标题为聚合物组合物及其用途的分案申请。

本申请要求美国临时申请 60/340,526 (申请日 2001 年, 12 月 12 日) 的优先权。

发明领域

在此描述的本发明一般涉及多环聚合物, 多环聚合物的生产方法, 其在用于制备电子和微电子器件中的光刻胶组合物中的用途。

技术背景

集成电路(IC)的制造是电子和微电子器件系列制造的例子。他们是由在合适的基材(例如硅片)上顺序形成各种导电的, 半导电的和不导电的层而制造的, 所述层选择性地构图从而形成电路和相互连接, 从而产生特定的电功能。IC 电路的构图根据本领域中已知的各种平版印刷技术来完成。采用紫外(UV)光和渐增的深度紫外光(例如 193 和 157nm)或其它照射的照相平版印刷法是 IC 装置生产中使用的根本且重要的技术。光敏聚合物薄膜(光刻胶)施加在硅片表面上并进行干燥。然后, 将包含希望构图信息的光掩模置于照射或光源和光刻胶薄膜之间。借助包括紫外光, X-射线, 电子束或离子束的若干种成像照射之一, 通过覆盖的光掩模对光刻胶进行照射。在暴露至照射中时, 伴随着溶解度的改变, 光刻胶将发生化学改变。在照射和/或非强制的后曝光烘烤之后, 将硅片浸于在光敏聚合物薄膜中产生(即选择性地除去暴露或未暴露区域)构图图像的溶液中。根据所用聚合物的种类, 或显影溶剂的极性, 在暴露下面基材的显影过程中除去薄膜的暴露或未暴露区域, 然后, 通过刻蚀过程除去或改变构图的、暴露的或不希望的基底材料, 在硅片功能层中留下希望的图案。刻蚀通过等离子刻蚀, 溅射蚀刻, 和活性离子蚀刻(RIE)来完成。剩余的光刻胶材料相对于刻蚀过程起防护障的作用。除去剩余的光刻胶材料将得到构图的电路。

在构图的 IC 装置制造中，对硅片上不同层的进行刻蚀的过程是其中所涉及的最重要的步骤。一种方法是将基材和构图的抗蚀剂浸入化学浴中，所述化学浴将腐蚀暴露的基材表面，同时抗蚀剂却本身完整无缺。该“湿”化学处理将遭受在刻蚀面上取得边界明确的边缘的困难。这是由于抗蚀剂材料的化学底切和形成各向同性图像所致。换言之，常规化学方法不提供：被认为取得与目前的处理要求一致的最佳尺寸规格所必需的方向（各向异性）的选择性。另外，湿法由于不希望的环境和安全分歧而不受欢迎。

业已开发出各种各样的“干”法，以克服湿化学法的缺点。所述干法通常包括：使气体通过一室，并在气体的存在下通过在两电极之间施加电位而使气体电离。由电位产生的包含离子的等离子体用来对置于室中的基材进行刻蚀。在等离子体中产生的离子指向暴露的基材，其中，它们将对从表面上除去的、形成挥发性产物的表面材料起作用。干刻蚀的典型实例是等离子刻蚀，溅射蚀刻和活性离子蚀刻。

活性离子蚀刻在基材中提供轮廓分明的侧壁轮廓，以及不同基材的刻蚀均匀性。由此这些优点，因此，在 IC 制造中，活性离子蚀刻技术已成为标准。

在工业中使用两种光刻胶，负性和正性光刻胶。负性抗蚀剂，在暴露至成像照射中时，将发生聚合、交联、或改变溶解特性，结果是，暴露区域对于显影剂是不溶的。未暴露区域保持可溶并被洗掉。正抗蚀剂以相反的方式起作用，在暴露至成像照射之后，在显影液中将变成可溶。

一种正性光刻胶材料基于酚醛清漆聚合物。特定的例子是工业上利用的 Shipley AZ1350 材料，其包含间-甲酚甲醛酚醛清漆聚合物成分和重氮甲酮（2-重氮-1-萘酚（naphthol）-5-磺酸酯）。当暴露于成像照射中时，重氮甲酮将转化成羧酸，后者依次将酚聚合物转化成易溶于弱碱性含水显影剂中的物质。

US4,491,628 (Ito 等人)披露了含有产生酸的光引发剂的正性和负性光刻胶组合物和带有对酸敏感侧基的聚合物。由于所产生的每一

种酸将使许多对酸敏感的基团去保护，因此该方法以化学增益著称，其起增加整个光化作用量子产率的作用。所披露的聚合物包括：被重复出现的侧基取代的乙烯聚合物，如聚苯乙烯，聚苯甲酸乙烯酯，和聚丙烯酸酯；所述侧基将进行酸解以便产生溶解性不同于其前体的产物。优选的对酸敏感的侧基包括：羧酸的叔丁基酯和苯酚的磷酸叔丁基酯。根据所用显影液的性质，可使光刻胶成为正性或负性。

在电子工业中的趋势是不断地要求集成电路更快且动力消耗更少。为了满足这种要求，必须使集成电路做得更小。导电通道(即线路)必须制得更薄并放置得更近。晶体管和所产生的线路尺寸的明显减少将伴随集成电路效率的增加，例如，在计算机芯片上更大的存储量和信息处理量。为了获得更细的线路宽度，需要更高的照相成像分辨率。用来照射光刻胶材料的曝光光源更短的波长，有可能获得更高的分辨率。然而，现有技术的光刻胶如酚醛清漆聚合物和取代的苯乙烯聚合物包含芳基，当光的波长落在约 300 纳米以下时，所述芳基将固有地使吸收性增加，(ACS Symposium Series 537, Polymers for Microelectronics, Resists and Dielectrics, 203rd National Meeting of the American Chemical Society, Apr. 5-10, 1992, p. 2-24; polymers for Electronic and Photonic Applications, 由 C. P. Wong 编辑, Academic Press, p. 67-118)。更短波长的光源，与利用光酸的要求化学增益方法的传统光源相比，通常其亮度更低。这些芳族聚合物相对于短波长的不透明性是一个缺点，其中，在聚合物表面以下的光酸将不均匀地暴露于光源中，并因此所述聚合物是不可显影的。为了克服这些聚合物的透明度不足，必须减少光刻胶聚合物的芳烃含量。如果希望深度 UV(即 248 纳米，特别是 193 纳米和/或 157 纳米波长曝光)的话，所述聚合物应当包含最少的芳香特性。

众所周知，由于较低分子量聚合物在曝光和后-曝光热处理之后显示出比较高分子量材料更高的溶解速率，因此，它们优选用作光刻胶基料。为了增加制造环境中胶片处理的生产量，高溶解速率是所希望的。令人遗憾的是，另外还已知，如果聚合物的端基在所考虑频率处

吸收的话,低分子量材料还将显示出比更低分子量材料更高的光密度。参见 Barclay 等人的 *Macromolecules* 1998, 31, 1024(就这些问题对聚(4-羟基苯乙烯)进行的讨论,对于 248 纳米的光刻胶,它是优选的材料)。

如 US5,468,819 中的教导,在单组分或多组分过渡金属催化剂和 α -烯烃链转移剂的存在下,通过使希望的多环烯烃单体进行聚合,可降低多环聚合物的分子量。另外还发现, α -烯烃链转移剂与所选过渡金属催化剂相结合,可用来控制由包含多环烯烃单体的官能团聚合得到的多环聚合物的分子量。US6,136,499 披露了所述聚合物在化学增益的光刻胶组合物中的应用。由前述内容可知,根据这些教导制得的聚合物在其端部包含烯烃不饱和度。如上所述,不饱和度将增加聚合物的光密度,从而使聚合物的透明度更低。

在曝光波长时,用于光刻胶的母体树脂的光密度(OD)将决定其在特定波长的用途。在曝光波长具有高光密度的聚合物将限制所得光刻胶的分辨能力。对于 193 和 157 纳米的抗蚀剂体系,希望低光密度,它不仅增加分辨率,而且减少使胶片成像的曝光剂量。因此,对于 193 纳米和 157 纳米的抗蚀剂体系,特别希望的是具有可能最低的 OD。

US5,372,912 涉及包含丙烯酸酯基共聚物,酚醛型粘结剂,和光敏感的酸产生剂的光刻胶组合物。丙烯酸酯基聚合物是由丙烯酸,丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯,和具有对酸敏感侧基的单体聚合得到的。尽管该组合物对于大约 240 纳米波长的紫外辐射是充分透明的,但芳香型粘结剂的应用仍然限制了更短波长辐射源的使用。正如聚合物技术中公知的那样,一种性能的提高通常将伴随着牺牲另一性能。当使用丙烯酸酯基聚合物时,对于更短波长 UV 透明性的增加将以牺牲抗蚀剂对活性离子刻蚀过程耐性为代价。

在许多情况下,对于短波长成像照射透明性的改进将导致抗蚀剂材料在随后干刻蚀过程中的侵蚀。因此,在待刻蚀的基材上,能够将更低刻蚀速率的抗蚀剂材料用于更薄的层中。更薄的抗蚀剂材料层允许更高的分辨率,这最终将允许更窄的导线和更小的晶体管。

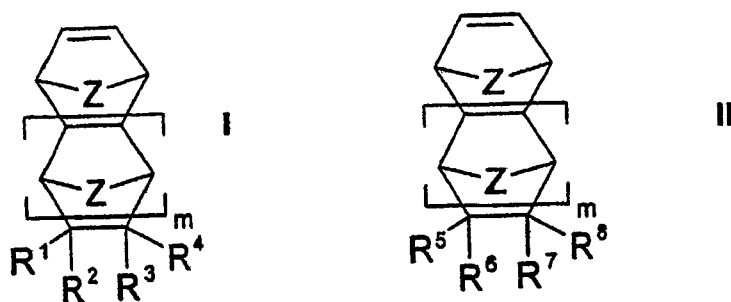
J. V. Crivello 等人 (Chemically Amplified Electron-Beam Photoresists, Chem. Mater., 1996, 8, 376-381) 描述了一种供电子束光刻胶使用的共混聚合物, 包括 20% 重量、带有对酸敏感基团的降冰片烯单体游离基聚合的均聚物和 80% 重量、包含对酸敏感基团的 4-羟基- α -甲基苯乙烯的均聚物。如上所述, 芳基增加的吸收性(尤其是高浓度), 将使这些组合物不透明并且不能用于低于 200 纳米的短波长成像照射。所披露的组合物仅适用于电子-束光刻胶, 不能用于深度 UV 成像(特别是不能用于 193 纳米或 157 纳米的抗蚀剂)。

由于对于不含带有对酸敏感基团的降冰片烯单体游离聚合的聚合均聚物将观察到不可接受的氧等离子体刻蚀速率, 因此, Crivello 等人共混组合物进行了研究。

因此, 需要这样的光刻胶组合物, 它与通常的化学增益方案相容, 并且在活性离子蚀刻处理环境具有足够耐性的同时对于短波长成像照射是透明的。另外, 还需要能够制备所述光刻胶组合物的方法, 以及在很大程度上控制其分子量的方法。

发明概要

本发明的实施方案涉及: 由一种结构式 I 的单体均聚合得到的光刻胶组合物; 由至少两种不同的结构式 I 的单体共聚合得到的光刻胶组合物; 以及至少一种根据结构式 I 的单体与至少一种结构式 II 的单体共聚合得到的光刻胶组合物:



式中 R^1 - R^8 , Z 和 m 如下定义;

在其它这样的实施方案中, 本发明涉及: 通过用后官能化试剂(例如利用过酸, 硅氢化剂, 氢化剂, 羰基化剂的后处理)降低含烯烃端基的聚合物光密度的方法。

在另一实施方案中，本发明涉及：通过后官能化试剂，例如环氧化剂，氢化剂，羰基化剂，硅氢化剂和/或环丙烷化剂，经烯烃端基的后官能化，使包含可能存在于聚合物产品中的烯烃端基的多环聚合物的光密度降低的方法。

在另一实施方案中，本发明涉及：经合适的后处理剂和机理从一种或更多种多环聚合物中除去剩余单体和/或催化剂的方法。

本发明的优点在于：提供了能够在 193 纳米和 157 纳米中用作光刻胶组合物的聚合物组合物。与现行的光刻胶组合物相比，所述组合物具有更好的性能。例如，在曝光波长时更低的 OD，在水基显影剂中减少的溶胀，以及与聚(对-羟基苯乙烯)相类似的 P_{ka} 。

另外，本发明一实施方案的优点在于：提供了对分子量、光密度的降低、以及从聚合物组合物中降低剩余单体和催化剂金属含量同时控制的方法。

本发明上述和其它的特征将在下面充分地描述，特别是，作为说明性的内容，在本发明的下面说明中和一个或更多个说明性实施方案详细列出的附图中指出，然而，其中可以采用一种或一些不同方式的本发明原理。

附图说明

图 1 是二(三-异丙基膦)二(乙酸)钯的 ORTEP 模型；

图 2 是光密度(OD)对利用钯催化剂生产的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇均聚物的 M_w 的图表。

图 3 是光密度(OD)对利用镍催化剂生产的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇均聚物的 M_w 的图表。

图 4 是这样的图表，它描述了利用乙酸和过氧化氢的后处理对于各种 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇光密度(OD)的作用；

图 5 是镍基和钯基 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇均聚物在过乙酸处理前后的 ^1H NMR 光谱；和

图 6 是光密度(OD)对利用钯催化剂制造的、在用乙酸和过氧化氢

处理前后、 α , α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇和 5-降冰片烯羧酸叔丁基酯共聚合的 Mw 的图表。

详细说明

应当注意的是,在下文和权利要求书中,范围和比率限度和/或范围和时间限度可以组合。另外,正如在整个说明书中所用的那样,术语卤化的多环化合物指的是:包含至少一个取代氢原子的卤原子(例如氟,氯或溴)的多环化合物。在存在于多环化合物中的一个或更多个环中,至少可以存在一个卤原子。另外,至少一个卤原子可以存在于键合至多环化合物的一个或更多个环上的取代基或侧基中。在一实施方案中,卤化的取代基(例如卤代烷基,全卤代烷基)可以是如下定义的一个或更多个 $-(C_6F_5)$, 一个或更多个 $-CF_3$ (三氟甲基)基团, 或一个或更多个其它的氟代烷基。

一般地,本发明涉及多环聚合物,多环聚合物的生产方法,以及在集成电路制造中其用作光刻胶的使用方法。特别是,本发明涉及由至少一种非卤化多环单体或至少一种卤化多环单体或其混合物形成的组合物。所述至少一种非卤化多环单体或卤化多环单体可以包含一种或更多种沿聚合物骨架的、对酸敏感的基团。在另一实施方案中,多环聚合物和卤化多环聚合物包含烯烃端基,所述端基随后将通过后处理而去除不饱和度。非-卤化多环聚合物指的是:所述聚合物没有包含卤原子的重复单元。卤化多环聚合物指的是:包含在聚合物骨架中的至少一部分重复单元包含卤原子。

在另一实施方案中,本发明涉及适用于由至少一种非卤化多环单体,至少一种卤化多环单体或其混合物聚合形成的光刻胶组合物的聚合物。在这两种情况下,这些单体的一种或两种可以包含一个或更多个对酸敏感的侧基。

另外,本发明还涉及:对多环聚合物和适用于光刻胶组合物的多环聚合物的分子量,剩余金属含量,剩余单体含量和光密度的控制方法。

本发明的聚合物包含多环重复单元。在一实施方案中,所述多环

聚合物可被对酸敏感的基团取代。该瞬时聚合物通过本发明的多环单体的聚合来制备。

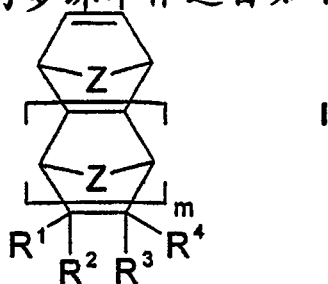
术语“多环”(降冰片烯-型或降冰片烯-官能)指的是, 单体包含至少一个如下所示的降冰片烯部分:



本发明最为简单的多环单体是二环单体, 二环[2.2.1]庚-2-烯, 通常称为降冰片烯。如上所述, 在一种情况下, 本发明涉及由根据如下结构式 I 的、一种或更多种多环氯化单体聚合形成的多环聚合物。根据结构式 I 的一种或更多种单体可非强制地包含对酸敏感的官能团(并且彼此相互独立)。在另一实施方案中, 根据结构式 I 的一种或更多种多环氯化单体与根据结构式 II 的一种或更多种单体结合。在一实施方案中, 本发明的聚合反应在第 8, 9 或 10 族(New Version Notation System)过渡金属催化剂体系存在下进行。

单体:

可用来实施本发明的多环单体选自如下结构式 I 表示的单体:

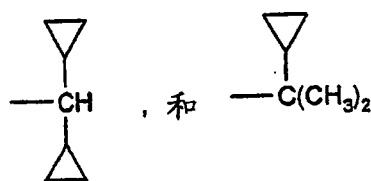


其中 R^1 - R^4 独立地表示氢, 线性或支链 (C_1 - C_{30}) 烷基, 线性和支链 (C_1 - C_{24}) 卤代烃基, 线性或支链 (C_2 - C_{30}) 烯烃;

$-(CH_2)_n-C(O)OR^*$, $-(CH_2)_n-C(O)OR$,
 $-(CH_2)_n-OR$, $-(CH_2)_n-OC(O)R$, $-(CH_2)_n-C(O)R$, $-(CH_2)_n-OC(O)OR$,
 $-(CH_2)_n-C(R)_2-CH(R)(C(O)OR^{**})$, $-(CH_2)_n-(CR_2)_n-CH(R)(C(O)OR^{**})$,
 $-(CH_2)_n-C(OR^{***})-(CF_3)_2$, $-(CR'_2)_n-O-R$ 和 $-(CH_2)_n-C(R)_2-CH(C(O)OR^{**})_2$,

其中, R 表示氢, 线性或支链 (C_1 - C_{10}) 烷基, 和 $-(CH_2)_s-OH$; R' 表示

氢或卤素(即氟, 氯, 溴, 和/或碘); n 为 0-10 的整数; m 为 0-5 的整数; s 为 1-10 的整数, 且 Z 表示氧, 硫, $-NR''-$, 或 $-(CR''_2)_p-$, 其中, R'' 为氢, p 为 1 或 2, 在本发明的一实施方案中, R^1-R^4 至少之一为卤代烃基和/或全卤代烃基. 在一实施方案中, n 为 0. R^* 表示可通过光酸引发剂分解的、酸不稳定部分(即封端基团或保护基团); 并且 R^{**} 表示 $-\text{CH}_2\text{OR}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$. R^* 部分可表示叔 (C_4 - C_{20}) 烷基和环烷基, 三 (C_1 - C_6) 烷基甲硅烷基和 4-20 碳原子的氧烷基. 举例性的叔烷基包括但不局限于叔丁基, 叔戊基和 1,1-二乙基丙基. 举例性的叔环烷基包括但不局限于 1-甲基环戊基, 1-乙基环戊基, 1-丁基环戊基, 1-乙基环己基, 1-丁基环己基, 1-乙基-2-环戊烯基, 1-乙基-2-环己烯基, 2-甲基-2-金刚基, 2-乙基-2-金刚基. 举例性的三烷基甲硅烷基包括但不局限于三甲基甲硅烷基, 三乙基甲硅烷基和二甲基-叔丁基甲硅烷基. 氧烷基的例子包括: 3-氧环己基, 4-甲基-2-氧噁烷-4-基, 和 5-甲基-2-氧噁烷-5-基. 其它酸不稳定基团包括: 异冰片基, 四氢呋喃基, 四氢吡喃基 (tetrahydropyranoyl), 3-氧环己酰基 (oxocyclohexanonyl), 甲羟戊酸内酯基, 二环丙基甲基 (Dcpm), 和二甲基环丙基甲基 (Dmcp). R^{**} 独立地表示如上定义的 R 或 R^* . Dcpm 和 Dmcp 基团分别由下面结构表示:



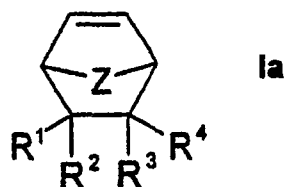
正如在此和整个说明书中使用的那样, 术语卤代烃基指的是: 在烃基如烷基, 链烯基, 炔基, 环烷基, 芳基, 和芳烷基上的至少一个氢原子被卤原子取代, 所述卤原子选自氟, 溴, 碘, 氯及其组合(例如, 卤烷基, 卤烯基, 卤炔基, 卤环烷基, 卤芳基, 和卤芳烷基). 卤代烃基可包含 1-24 个碳原子. 术语氟代烃基指的是: 烃基上的至少一个氢原子被氟取代. 卤化程度可从至少一个氢原子被卤原子取代(例

如一氟甲基)至其中烃基上的所有氢原子均被卤原子取代的全卤化(例如全卤烃基,如三氟甲基(全氟甲基)). 在一实施方案中,氟化烃基和全氟烃基包含1-24个碳原子. 在另一实施方案中,氟化烃基和全氟烃基包含1-12个碳原子. 在另一实施方案中,氟化烃基和全氟烃基包含6个碳原子,并且可为线性或支链,环状,或芳香族的烃基. 氟化烃基和全氟烃基包括但不限于氟化和全氟化的、线性和支链的 C_1-C_{24} 烷基,氟化和全氟化的 C_3-C_{24} 的环烷基,氟化和全氟化的 C_2-C_{24} 的链烯基,氟化和全氟化的 C_3-C_{24} 的环烯基,氟化和全氟化的 C_6-C_{24} 的芳基,以及氟化和全氟化的 C_7-C_{24} 的芳烷基. 氟化和全氟化的醚取代基分别由结构式 $-(CH_2)_qOR'''$, 或 $-(CF_2)_qOR'''$ 表示,其中 R''' 是如上所定义的氟化烃基或全氟烃基, q 为0-5的整数.

在一实施方案中,全卤代烃基包括全卤化的苯基和烷基. 用于本发明的卤化烷基是部分或全部卤化的并且是线性或支链的,并且其结构式为 $C_rX''_{2r+1}$, 式中 X'' 独立地为选自氟, 氯, 溴和/或碘的卤素, 且 r 选自1-20.

在一实施方案中,全氟化取代基包括:全氟苯基,全氟甲基,全氟乙基,全氟丙基,全氟丁基,和全氟己基. 除卤素取代基之外,本发明的环烷基,芳基,和芳烷基还可被线性和支链的 C_1-C_6 烷基和卤烷基,芳基和环烷基取代.

在一实施方案中,结构式 I 中的 m 为0或1. 在另一实施方案中,结构式 I 中的 m 为0. 当 m 为0时,所述结构由如下结构式 Ia 表示:

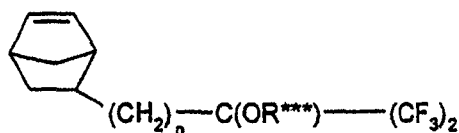


其中, R_1-R_4 和 Z 如上定义. 对于本领域熟知技术人员来说,显而易见的是,任何合适的光酸可分解部分均适用于实施本发明,只要聚合反应不被其实质性抑制.

在一实施方案中,酸不稳定基团是在酸存在下进行裂解反应的有

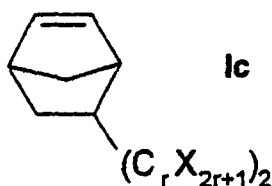
机酯基团。在另一实施方案中，酸不稳定基团包括酯基和碳酸酯基。在另一实施方案中，酸不稳定基团为羧酸的叔-丁基酯。

在另一实施方案中， R^1 - R^3 为氢， R^4 为 $-(CH_2)_n-C(OR^{***})-(CF_3)_2$ ， m 为 0， n 为 0-10 的整数，且 Z 为 $-CH-$ 。当在这种情况下，结构式 I 的结构由如下结构式 Ib 表示：

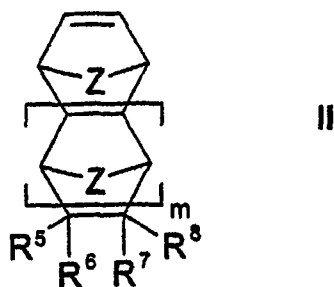


式中， R^{***} 表示 $-CH_2OR$ ， $-C(O)OR$ 或 $-C(O)R$ ，其中 R 如上定义。

在另一实施方案中， R^1 和 R^2 为氢， R^3 和 R^4 为 $C_rX''_{2r+1}$ ，（式中 X'' 独立地为选自氟，氯，溴和/或碘的卤素，且 r 选自 1-20 的整数）并且 Z 为 $-CH-$ 。当在这种情况下，结构式 I 的结构由如下结构式 Ic 表示：

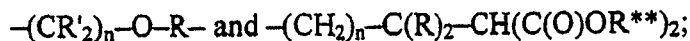
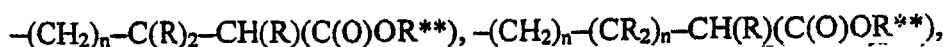
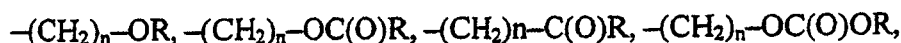
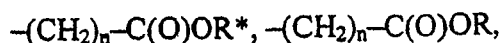


在一实施方案中，利用如下所述的、包含第 8, 9 或金属离子源的催化剂体系，使根据结构式 I, Ia, Ib, 和 Ic 之一的单体进行聚合，从而获得均聚物。在另一实施方案中，可使根据结构式 I, Ia, Ib 和 Ic 的两种或更多种不同的单体进行聚合，以形成共聚物。正如下面所讨论的那样，也利用包含第 8, 9, 或 10 族过渡金属离子源的催化剂体系进行该聚合反应。在另一实施方案中，根据结构式 I, Ia, Ib 和 Ic 的至少一种单体可与根据如下结构式 II 的至少一种单体进行共聚合。



式中， R^5 - R^8 独立地表示氢，线性或支链的 (C_1-C_{30}) 烷基，线性或支

链的 (C_2-C_{30}) 烯烃;

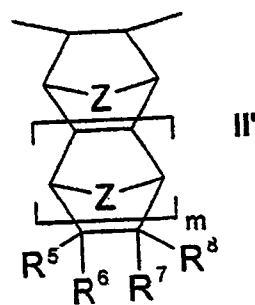
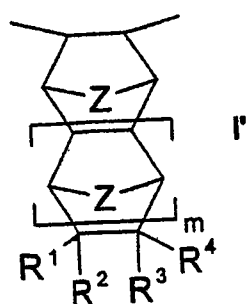


; 其中 R 表示氢, 线性

和支链的 (C_1-C_{10}) 烷基, $-(CH_2)_s-OH$; R' 表示氢或卤素(即氟, 氯, 溴, 和/或碘); N 为 0-10 的整数; m 为 0-5 的整数, s 为 1-10 的整数; 并且 Z 表示氧, 硫, $-NR''-$ 或 $-(CR''_2)_p-$, 式中 R'' 表示氢且 p 等于 1 或 2. 在一实施方案中, n 为 0, R^* 表示如上定义的酸不稳定部分的任何一种. 在另一实施方案中, R^5-R^8 的至少之一包含如上所述的卤代烷基或全卤代烃. 在另一实施方案中, R^5-R^8 的至少之一为卤化的酸不稳定基团. 卤化程度可从至少一个氢原子被卤原子取代至其中烷基上的所有氢原子均已被卤原子取代的全卤化.

根据结构式 I, Ia, Ib, Ic 和 II 任一种的单体, 可通过各种方法来生产. 所述方法以及上述单体聚合用的催化剂体系在 US6,136,499 和 US6,232,417 中进行了详细讨论, 在此将其全文引入作为参考.

根据本发明生产的聚合物包含通过 2,3-束缚而连接的加聚多环重复单元. 聚合物包含至少一个选自如下表示结构的重复单元.



其中 R^1-R^8 和 m 如前面定义.

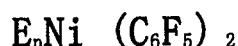
用于聚合的催化剂体系:

本发明的聚合物通过包含如下的反应混合物的聚合而得到: (1) 根据结构式 I, Ia, Ib 和/或 Ic 之一的一种单体; (2) 根据结构式 I, Ia, Ib 和/或 Ic 的两种或更多种不同的单体; 和 (3) 根据结构式 I, Ia, Ib 和/或 Ic 的至少一种单体以及根据结构式 II 的至少一种单体. 将希望的

反应混合物与溶剂, 包含第 8, 9, 或 10 族过渡金属离子源的催化剂体系, 和非强制性的链转移剂混合。催化剂体系可为预成形的单组分的、第 8, 9, 或 10 族过渡金属基催化剂或多组分第 8, 9, 或 10 族过渡金属催化剂。

单组分体系:

在本发明的一方面中, 用于制备本发明中使用的聚合物的单组分催化剂体系由下式表示:



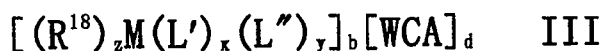
其中, n 为 1 或 2, 并且 E 表示中性 2 电子给体配位体。在一实施方案中, 当 n 为 1 时, E 为 π -芳烃配位体, 如甲苯, 苯, 和均三甲苯。在另一实施方案中, 当 n 为 2 时, E 选自二乙醚, 四氢呋喃(THF), 乙酸乙酯和二噁烷。

在一实施方案中, 用于本发明的单组分催化剂是二(乙酸乙酯)二(全氟苯基)镍, (甲苯)二(全氟苯基)镍, (均三甲苯)二(全氟苯基)镍, (苯)二(全氟苯基)镍, 二(四氢呋喃)二(全氟苯基)镍和二(二噁烷)二(全氟苯基)镍。

在单组分催化剂实施方案中, 反应介质中所有单体与催化剂(以金属计)的摩尔比可从约 5:1 至约 100,000:1, 或者从约 50:1 至约 20,000:1, 或从约 100:1 至约 10,000, 乃至从约 100:1 至约 2000:1。

辅助催化剂体系:

另一方面, 用于制备聚合物的催化剂体系披露于 WO 00/20472 中。能够用来使本发明的多环单体聚合的一种催化剂体系由如下所示的通式表示:



其中 M 表示第 10 族过渡金属; R^{18} 表示包含配位体的阴离子烃基; L' 表示第 15 族中性电子给体配位体; L'' 表示不稳定的中性电子给体配位体; z 为 0 或 1; x 为 1 或 2; y 为 0, 1, 2, 或 3, 并且 x, y , 和 z 的总和等于 4; 且 b 和 d 是分别表示阳离子配合物与弱配位抗衡阴离子配合物(WCA)倍数的数值, 并且用来平衡整个催化剂配合物上的电荷。单

体原料可为纯的或为溶液，并与上述结构式的预成形催化剂接触。另外，所述催化剂可通过将形成催化剂的组分在单体原料中混合而就地形成。

弱配位抗衡阴离子配合物为：仅弱配位至阳离子配合物上的阴离子。它特别易于被中性路易斯，溶剂或单体取代。更具体地说，WCA 阴离子起相对于阳离子配合物稳定阴离子的作用，并且不转移至阳离子配合物上而形成中性产物。WCA 阴离子是相对惰性的，其中它是非氧化的，非还原的，和非亲核的。

阴离子烃基配位体是：当从其闭壳层电子构型中的金属中心 M 中除去时，具有负电荷的任何烃基配位体。

中性电子给体是：当从其闭壳层电子构型中的金属中心 M 中除去时，具有中性电荷的任何配位体。

不稳定中性电子给体是：没有强力地结合至金属中心 M 上、易于由此进行取代、当从其闭壳层电子构型中的金属中心 M 中除去时具有中性电荷的任何配位体。

在上面的阳离子配合物中，M 表示第 10 族过渡金属，选自镍，钯，或铂。在另一实施方案中，M 表示镍或钯。

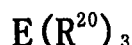
包含在 R^{18} 下限定的配位体的代表性的阴离子烃基包括线性和支链的 C_1-C_{20} 烷基， C_5-C_{10} 环烷基，线性和支链的 C_2-C_{20} 烯基， C_6-C_{15} 环烯基，烯丙基配位体或其阳离子形式， C_6-C_{30} 芳基， C_6-C_{30} 含杂原子的芳基，和 C_7-C_{30} 芳烷基，前述基团的每一种可非强制地用烃基和/或杂原子取代基进行取代，在一实施方案中，所述取代基选自线性或支链 C_1-C_5 烷基，线性或支链 C_1-C_5 卤烷基，线性或支链 C_2-C_5 链烯基和卤代烯基，卤素，硫，氧，氮，磷，和非强制地被线性或 C_1-C_5 烷基取代的苯基，线性或支链 C_1-C_5 卤烷基，卤素， R^{18} 还表示包括如下分子式的配位体的阴离子烃基， $R^{19}C(O)O$ ， $R^{19}OC(O)CHC(O)R^{19}$ ， $R^{19}C(O)S$ ， $R^{19}C(S)O$ ， $R^{19}C(S)S$ ， $R^{19}O$ ， R^{19}_2N ，式中， R^{19} 与上面定义的 R^{18} 具有相同的含义。

上述环烷基，和环烯基配位体可为单环或多环的。芳基配位体可为单环(例如苯基)或稠环体系(如，萘基)。另外，环烷基，环烯基和芳

基的任一种可以结合在一起形成稠环体系。上述单环，多环和芳基环体系的每一种可非强制地被取代基进行单取代或多取代，所述取代基独立地选自氢，线性或支链 C_1-C_5 烷基，线性和支链 C_1-C_5 卤代烷基，线性和支链 C_1-C_5 烷氧基，选自氯，氟，碘和溴的卤素， C_5-C_{10} 环烷基， C_6-C_{15} 环烯基，以及 C_6-C_{30} 芳基。

如在 WO 00/20472 中所披露的那样， R^{18} 可表示烃基配位体，其包含与第 10 族金属配位的端基。包含烃基配位体的末端配位基由式 $C_{d'}H_{2d''}X$ 表示，式中 d' 表示烃基主链中的碳原子数并且为 3-10 的整数， X 表示与第 10 族金属中心配位的、含链烯基或者杂原子的部分。与第 10 族金属一起的配位体形成金属环或含杂原子的金属环 (metallacycle)。

在 L' 之下的、典型的中性电子给体配位体包括：下式的胺，含吡啶有机磷化合物和膦以及锑：



其中， E 是砷或者锑， R^{20} 独立地选自氢，线性和支链 C_1-C_{10} 烷基， C_3-C_{10} 环烷基，线性和支链 C_1-C_{10} 烷氧基，烯丙基，线性和支链 C_2-C_{10} 链烯基， C_6-C_{12} 芳基， C_6-C_{12} 芳氧基， C_6-C_{12} 芳硫基（例如 PhS ）， C_7-C_{18} 芳烷基，环醚和硫醚，三（线性和支链 C_1-C_{10} 烷基）硅氧基，和三（ C_6-C_{12} 芳基）甲硅烷基，三（线性和支链 C_1-C_{10} 烷氧基）甲硅烷基，三芳氧基甲硅烷基，三（线性和支链 C_1-C_{10} 烷基）硅氧基，和三（ C_6-C_{12} 芳基）硅氧基，前述每一种取代基可非强制地用线性或支链 C_1-C_5 烷基，线性或支链 C_1-C_5 卤代烷基， C_1-C_5 烷氧基，卤素，及其混合物进行取代。典型的烷基包括但不局限于甲基，乙基，丙基，异丙基，正丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，戊基，新戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，和十二烷基。典型的环烷基包括但不局限于环戊基和环己基。典型的烷氧基包括但不局限于甲氧基，乙氧基，和异丙氧基。典型的环醚和环硫醚基团各自包括但不局限于呋喃基和噻吩基。典型的芳基包括但不局限于苯基，邻-甲苯基，和萘基。典型的芳烷基包括但不局限于苯甲基，和苯乙基（即 $-CH_2CH_2Ph$ ）。典型的甲硅烷基包括但不局限于三苯甲硅烷

基三甲基甲硅烷基, 和三乙基甲硅烷基。正如下述一般性定义, 前述基团的每一个可非强制地用线性或支链 C_1-C_5 烷基, 线性或支链 C_1-C_5 卤代烷基, 和卤素取代。

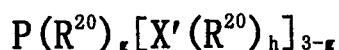
典型的吡啶包括二甲基吡啶(包括 2, 3-; 2, 4-; 2, 5-; 2, 6-; 3, 4-; 和 3, 5-取代), 甲基吡啶(包括 2-, 3-, 或 4-取代), 2, 6-二叔丁基吡啶, 和 2, 4-二叔丁基吡啶。

典型的肿包括三苯肿, 三乙肿, 和三乙氧基甲硅基肿。

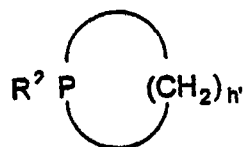
典型的锑包括: 三苯基锑和三硫代苯基锑。

合适的胺配位体可选自结构式 $N(R^{21})_3$ 的胺, 式中 R^{21} 独立地表示氢, 线性或支链 C_1-C_{20} 烷基, 线性或支链 C_1-C_{20} 卤代烷基, 取代和未取代的 C_3-C_{20} 环烷基, 取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基, 以及取代和未取代的 C_7-C_{18} 芳烷基。当被取代时, 上述环烷基, 芳基和芳烷基可为单取代或多取代的, 其中, 取代基独立地选自氢, 线性或支链 C_1-C_{12} 烷基, 线性或支链 C_1-C_5 卤代烷基, 线性或支链 C_1-C_5 烷氧基, C_6-C_{12} 芳基, 以及选自氯, 氟, 碘和溴的卤素。典型的胺包括但是不局限于乙胺, 三乙胺, 二异丙胺, 三丁胺, N, N-二甲基苯胺, N, N-二甲基-4-叔丁基苯胺, N, N-二甲基-4-叔辛基苯胺, 和 N, N-二甲基-4-十六烷基苯胺。

包含配位体的有机磷包括磷化氢, 亚磷酸酯, 亚膦酸酯, 次膦酸酯和包含下式化合物的磷:

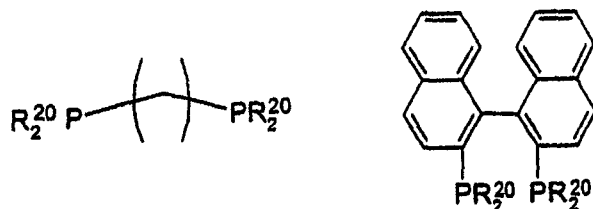


其中, X' 为氧, 氮, 或硅, R^{20} 如上定义并且 R^{20} 取代彼此独立, g 为 0, 1, 2, 或 3, 且 h 为 1, 2, 或 3, 前提条件是 X' 为硅原子, h 为 3, 当 X' 为氧原子时, h 为 1, 并且当 X' 为氮原子时, h 为 2。当 g 为 0 且 X' 为氧时, R^{20} 的任何两个或三个可与键合至其上的氧原子一起形成环部分。当 g 为 3 时, R^{20} 的任何两个可与键合至其上的磷原子一起表示下式的磷环:



其中, R^{20} 如前所述, 并且 h' 为 4-11 的整数.

另外, 有机磷化合物还可包括: 下式的二配位基磷化氢配位体:



其中, R^{20} 如前所述, 并且 i 为 0, 1, 2, 或 3 也是可以预期的.

典型的磷配位体包括但是不局限于: 三甲基磷, 三乙磷, 三环丙基磷, 三环戊基磷, 三正丙基磷, 三异丙基磷, 三正丁基磷, 三仲丁基磷, 三异丁基磷, 三叔丁基磷, 三环戊基磷, 三烯丙基磷, 三环己基磷, 三苯基磷, 三萘基磷, 三-对甲苯基磷, 三-邻甲苯基磷, 三-间甲苯基磷, 三苄基磷, 三(对-三氟甲基苯基)磷, 三(三氟甲基)磷, 三(对-氟苯基)磷, 三(对-三氟甲基苯基)磷, 烯丙基二苯基磷, 苄基二苯基磷, 二(2-呋喃基)磷, 二(4-甲氧苯基)苯基磷, 二(4-甲基苯基)磷, 二(3,5-二(三氟甲基)苯基)磷, 叔丁基二(三甲基甲硅烷基)磷, 叔丁基二苯基磷, 环己基二苯基磷, 二烯丙基苯基磷, 二苯基磷, 二丁基苯基磷, 二丁基磷, 二-叔丁基磷, 二环己基磷, 二乙基苯基磷, 二-异丁基磷, 二甲基苯基磷, 二甲基(三甲基甲硅烷基)磷, 二苯基磷, 二苯基丙基磷, 二苯基(对-甲苯基)磷, 二苯基(三甲基甲硅烷基)磷, 二苯基乙烯基磷, 二乙烯基苯基磷, 乙基二苯基磷, (2-甲氧苯基)甲基苯基磷, 三-正辛基磷, 三(3,5-二(三氟甲基)苯基)磷, 三(3-氯代苯基)磷, 三(4-氯代苯基)磷, 三(2,6-二甲氧基苯基)磷, 三(3-氯代苯基)磷, 三(2-呋喃基)磷, 三(2-甲氧苯基)磷, 三(3-甲氧苯基)磷, 三(4-甲氧苯基)磷, 三(3-甲氧丙基)磷, 三(2-噻吩基)磷, 三(2,4,6-三甲基苯基)磷, 三(三甲基甲硅烷基)磷, 异丙基二苯基磷, 二环己基苯基磷, (+)-新薄荷基二苯基磷, 三苄基磷, 二苯基(2-甲氧苯基)磷, 二苯基(戊氟苯基)磷, 二(五氟苯基)苯基磷, 和三(五氟苯基)磷.

举例性的二配位基磷配位体包括但是不局限于(R)-(+)-2,2'-二(二苯基磷基)-1,1'-联萘; 二(二环己基磷基)甲烷; 二(二环己基磷基)

己烷; 二(二苯基膦基)甲烷; 二(二苯基膦基)乙烷。

膦配位体还可选自水溶性的膦化合物, 借此赋予最终催化剂在水介质中的溶解性。所选的这类膦包括但不限于: 羧基取代的膦, 如 4-(二苯基膦)苯甲酸, 和 2-(二苯基膦)苯甲酸, 2-(二环己基膦)乙磺酸钠, 4, 4'-(苯基亚膦)二(苯磺酸)二钾盐, 3, 3', 3''-次膦基三(苯磺酸)三钠盐, 4-(二环己基膦)-1, 1-二甲基哌啶鎓氯, 4-(二环己基膦基)-1, 1-二甲基哌啶鎓氯, 膦的季铵官能的盐, 如 2-(二环己基膦基)-N, N, N-三甲基乙烷氯化铵, 2, 2'-(环己基亚膦基)二-N, N, N-三甲基乙烷二氯化铵(trimethylethanaminium), 2, 2'-(环己基亚膦基)二-N, N, N-三甲基乙烷二碘化铵, 和 2-(二环己基膦基)-N, N, N-三甲基乙烷碘化铵。

亚磷酸酯配位体的例子包括但不限于亚磷酸三甲酯, 亚磷酸二乙基苯基酯, 亚磷酸三乙基酯, 亚磷酸三(2, 4-二叔丁基苯基)酯, 亚磷酸三正丙基酯, 亚磷酸三异丙基酯, 亚磷酸三正丁基酯, 亚磷酸三仲丁基酯, 亚磷酸三异丁基酯, 亚磷酸三叔丁基酯, 亚磷酸二环己基酯, 亚磷酸三环己基酯, 亚磷酸三苯基酯, 亚磷酸三对甲苯基酯, 亚磷酸三(对-三氟甲基苯基)酯, 亚磷酸苄基二乙基酯, 亚磷酸三苄基酯。

次膦酸配位体的例子包括但不限于二苯基次膦酸甲基酯, 二苯基次膦酸乙基酯, 二苯基次膦酸异丙基酯, 和二苯基次膦酸苯基酯。

膦酸配位体的例子包括但不限于苯基膦酸二苯基酯, 苯基膦酸二甲酯, 甲基膦酸二乙酯, 苯基膦酸二异丙基酯, 和苯基膦酸二乙基酯。

代表性的不稳定的中性电子给体配位体(L'')是反应稀释剂, 反应单体, DMF, DMSO, 包括 C_4 - C_{10} 脂族二烯和 C_4 - C_{10} 环脂族二烯的二烯(代表性的二烯包括丁二烯, 1, 6-己二烯, 和环辛二烯(COD)), 水, 氯化烷烃, 醇, 醚, 酮, 腈, 芳烃, 氧化膦, 有机碳酸酯和酯。

代表性的氯化烷烃包括但不限于二氯甲烷, 1, 2-二氯乙烷, 和四氯化碳。

合适的醇配位体可选自式 $R^{22}OH$ 的醇, 式中 R^{22} 表示线性和支链的

C₁-C₂₀ 烷基, 线性和支链 C₁-C₂₀ 卤代烷基, 取代和未取代的 C₃-C₂₀ 环烷基, 取代和未取代的 C₆-C₁₈ 芳基, 以及取代和未取代的 C₆-C₁₈ 芳烷基. 当取代时, 所述环烷基, 芳基和芳烷基可为单取代或多取代的, 其中, 取代基独立地选自氢, 线性和支链的 C₁-C₁₂ 烷基, 线性和支链的 C₁-C₅ 卤代烷基, 线性和支链的 C₁-C₅ 烷氧基, C₆-C₁₂ 芳基, 以及选自氯, 溴, 和氟的卤素. 代表性的醇包括但不限于甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 丁醇, 己醇, 叔丁醇, 新戊醇, 苯酚, 2,6-二异丙基苯酚, 4-叔辛基苯酚, 5-降冰片烯-2-甲醇, 和十二烷醇.

合适的醚配位体和硫醚配位体可分别选自结构式 (R²³-O-R²³) 和 (R²³-S-R²³) 的醚和硫醚, 其中, R²³ 独立地表示线性和支链的 C₁-C₁₀ 烷基, 线性和支链的 C₁-C₂₀ 卤代烷基, 取代和未取代的 C₃-C₂₀ 环烷基, 线性和支链的 C₁-C₂₀ 烷氧基, 取代和未取代的 C₆-C₁₈ 芳基, 以及取代和未取代的 C₆-C₁₈ 芳烷基. 当取代时, 所述环烷基, 芳基和芳烷基可为单取代或多取代的, 其中, 取代基独立地选自氢, 线性和支链的 C₁-C₁₂ 烷基, 线性和支链的 C₁-C₅ 卤代烷基, 线性和支链的 C₁-C₅ 烷氧基, C₆-C₁₂ 芳基, 和选自氯, 溴, 和氟的卤素. 与连接至其上的氧或硫一起将形成环醚或环硫醚. 代表性的醚包括但不限于二甲醚, 二丁基醚, 甲基-叔丁基醚, 二异丙基醚, 二乙醚, 二辛基醚, 1,4-二甲氧基乙烷, THF, 1,4-二噁烷和四氢噻吩.

合适的酮配位体由结构式 R²⁴C(O)R²⁴ 的酮表示, 其中, R²⁴ 独立地表示线性和支链的 C₁-C₂₀ 烷基, 线性和支链的 C₁-C₂₀ 卤代烷基, 取代和未取代的 C₃-C₂₀ 环烷基, 取代和未取代的 C₆-C₁₈ 芳基, 以及取代和未取代的 C₆-C₁₈ 芳烷基. 当取代时, 所述环烷基, 芳基和芳烷基可为单取代或多取代的, 其中, 所述取代基独立地选自氢, 线性和支链的 C₁-C₁₂ 烷基, 线性和支链的 C₁-C₅ 卤代烷基, 线性和支链的 C₁-C₅ 烷氧基, C₆-C₁₂ 芳基, 以及选自氯, 溴, 和氟的卤素. 代表性的酮包括但不限于丙酮, 甲乙酮, 环己酮, 和二苯酮.

腈配位体可由结构式 R²⁵CN 表示, 其中, R²⁵ 表示氢, 线性和支链的 C₁-C₂₀ 烷基, 线性和支链的 C₁-C₂₀ 卤代烷基, 取代和未取代的 C₃-C₂₀ 环

烷基, 取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基, 以及取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳烷基。当取代时, 所述环烷基, 芳基和芳烷基可为单取代或多取代的, 其中, 所述取代基独立地选自氢, 线性 and 支链的 C_1-C_{12} 烷基, 线性 and 支链的 C_1-C_5 卤代烷基, 线性 and 支链的 C_1-C_5 烷氧基, C_6-C_{12} 芳基, 以及选自氯, 溴, 和氟的卤素。代表性的腈包括但不限于乙腈, 丙腈, 苄腈, 苯乙腈, 以及 5-降冰片烯-2-甲腈(carbonitrile)。

芳烃配位体可选自取代和未取代的 C_6-C_{12} 芳烃, 包括单取代或多取代, 其中所述取代基独立地选自氢, 线性 and 支链的 C_1-C_{12} 烷基, 线性 and 支链的 C_1-C_5 卤代烷基, 线性 and 支链的 C_1-C_5 烷氧基, C_6-C_{12} 芳基, 以及选自氯, 溴, 和氟的卤素。代表性的芳烃包括但不限于甲苯, 苯, 邻-、间-、和对-二甲苯, 均三甲苯, 氟代苯, 邻-二氟代苯, 对-二氟代苯, 氯苯, 五氟苯, 邻-二氯苯, 和六氟苯。

合适的三烷基和三芳基氧化膦配位体可由结构式 $P(O)(R^{26})_3$ 的氧化膦表示, 其中, R^{26} 独立地表示线性 and 支链的 C_1-C_{20} 烷基, 线性 and 支链的 C_1-C_{20} 卤代烷基, 取代和未取代的 C_3-C_{20} 环烷基, 线性 and 支链的 C_1-C_{20} 烷氧基, 线性 and 支链的 C_1-C_{20} 卤代烷氧基, 取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基, 以及取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳烷基。当取代时, 所述环烷基, 芳基和芳烷基可为单取代或多取代的, 其中, 取代基独立地选自氢, 线性 and 支链的 C_1-C_{12} 烷基, 线性 and 支链的 C_1-C_5 卤代烷基, 线性 and 支链的 C_1-C_5 烷氧基, C_6-C_{12} 芳基, 以及选自氯, 溴, 和氟的卤素。代表性的氧化膦包括但不限于三苯基氧膦, 氧化三丁基膦, 氧化三辛基膦, 磷酸三丁酯, 和磷酸三(2-乙基己基)酯。

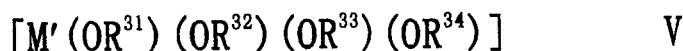
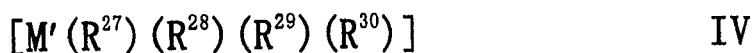
代表性的碳酸酯包括但不限于碳酸亚乙酯和碳酸丙二酯。

代表性的酯包括但不限于乙酸乙酯和乙酸异戊酯。

WCA 说明

结构式 III 的弱配位抗衡阴离子配合物, [WCA], 可选自硼酸盐和铝酸盐, 苯硼酸盐阴离子, 碘酸盐和卤代碳酸盐阴离子。

硼酸盐和铝酸盐弱配位抗衡阴离子由下式 IV 和 V 表示:



其中, 在式 IV 中, M' 为硼或铝, R^{27} , R^{28} , R^{29} , 和 R^{30} 独立地表示氟, 线性和支链的 C_1 - C_{10} 烷基, 线性和支链的 C_1 - C_{10} 烷氧基, 线性和支链的 C_3 - C_5 卤代烯基, 线性和支链的 C_3 - C_{12} 三烷基甲硅烷氧基, C_{18} - C_{36} 三芳基甲硅烷氧基, 取代和未取代的 C_6 - C_{30} 芳基, 以及取代和未取代的 C_6 - C_{30} 芳氧基, 其中, R^{27} - R^{30} 不能同时表示烷氧基或芳氧基. 当取代时, 芳基可为单取代或多取代的, 其中, 取代基独立地选自线性和支链的 C_1 - C_5 烷基, 线性和支链的 C_1 - C_5 卤代烷基, 线性和支链的 C_1 - C_5 烷氧基, 线性和支链 C_1 - C_5 卤代烷氧基, 线性和支链 C_1 - C_{12} 三烷基甲硅烷基, C_6 - C_{18} 三芳基甲硅烷基, 以及选自氟, 溴, 和氯的卤素. 在另一个实施方案中, 卤素为氟.

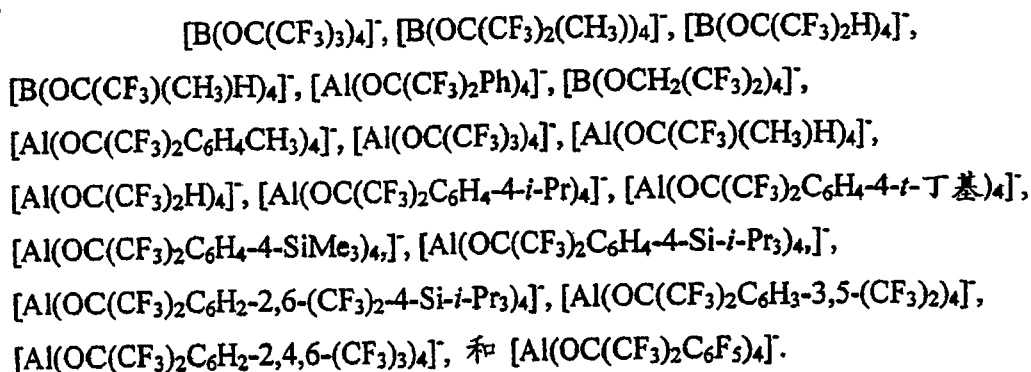
在结构式 IV 下的、代表性的硼酸盐阴离子包括但不限于: 四(五氟苯基)硼酸盐, 四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 四(2-氟苯基)硼酸盐, 四(3-氟苯基)硼酸盐, 四(4-氟苯基)硼酸盐, 四(3,5-二氟苯基)硼酸盐, 四(2,3,4,5-四氟苯基)硼酸盐, 四(3,4,5,6-四氟苯基)硼酸盐, 四(3,4,5-三氟苯基)硼酸盐, 甲基三(全氟苯基)硼酸盐, 乙基三(全氟苯基)硼酸盐, 苯基三(全氟苯基)硼酸盐, 四(1,2,2-三氟乙基)硼酸盐, 四(4-三-异丙基甲硅烷基四氟苯基)硼酸盐, 四(4-二甲基-叔-丁基甲硅烷基四氟苯基)硼酸盐, (三苯基甲硅烷氧基)三(五氟苯基)硼酸盐, (辛氧基)三(五氟苯基)硼酸盐, 四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]硼酸盐, 四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸盐, 和四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]硼酸盐.

结构式 IV 下的、代表性的铝酸盐阴离子包括但不限于四(五氟苯基)铝酸盐, 三(全氟二苯基)氟代铝酸盐, (辛氧基)三(五氟苯基)铝酸盐, 四(3,5-二(三氟甲基)苯基)铝酸盐, 和甲基三(五氟苯基)铝酸

盐。

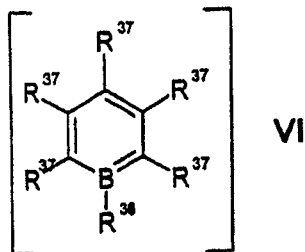
在结构式 V 中, M' 为硼或铝, R^{31} , R^{32} , R^{33} , 和 R^{34} 独立地表示线性和支链 C_1-C_{10} 烷基, 线性和支链 C_1-C_{10} 卤代烷基, C_2-C_{10} 卤代烯基, 取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基, 和取代或未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基, 前提条件是, $R^{31}-R^{34}$ 至少之一必须包含含卤素的取代基。当被取代时, 上述芳基和芳烷基可为单取代或多取代的, 其中, 取代基独立地选自线性或支链 C_1-C_5 烷基, 线性和支链 C_1-C_5 卤代烷基, 线性和支链 C_1-C_5 烷氧基, 线性和支链 C_1-C_{10} 卤代烷氧基, 以及选自氯, 氟, 碘和溴的卤素。在另一实施方案中, 卤素为氟。基团 OR^{31} 和 OR^{32} 可一起形成由 $-O-R^{35}-O-$ 表示的螯合取代基, 其中, 氧原子键合至 M' 上, 且 R^{35} 为选自取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基和取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基的二价基团。在一实施方案中, 氧原子或者直接或者通过烷基键合至芳环的邻位或间位。当被取代时, 上述芳基和芳烷基可为单取代或多取代的, 其中, 取代基独立地选自线性或支链 C_1-C_5 烷基, 线性和支链 C_1-C_5 卤代烷基, 线性和支链 C_1-C_5 烷氧基, 线性和支链 C_1-C_{10} 卤代烷氧基, 以及选自氯, 氟, 碘和溴的卤素。在另一实施方案中, 卤素为氟。二价 R^{35} 的代表性的结构披露于 WO 00/20472, 在此将其引入作为参考。

在结构式 IV 下的、代表性的硼酸盐和铝酸盐阴离子包括但不限于限于:



作为弱配位抗衡阴离子有用的苯硼酸阴离子可由如下结构式 VI 表示:

结构式 VI



式中, R^{36} 选自氟, 氟化烷基, 全氟烷基, 以及氟化和全氟化的醚。在另一实施方案中, 氟化烷基和全氟烷基包含 6 个碳原子, 并且可为线性或支链, 环状, 或芳香族的烷基。氟化烷基和全氟烷基包括但不限于氟化和全氟化的、线性和支链的 C_1 - C_{24} 烷基, 氟化和全氟化的 C_3 - C_{24} 的环烷基, 氟化和全氟化的 C_2 - C_{24} 的链烯基, 氟化和全氟化的 C_3 - C_{24} 的环烯基, 氟化和全氟化的 C_6 - C_{24} 的芳基, 以及氟化和全氟化的 C_7 - C_{24} 的芳烷基。氟化和全氟化烷基醚取代基分别由结构式 $-(CH_2)_mOR^{38}$, 或者 $-(CF_2)_mOR^{38}$ 表示, 其中, R^{38} 为如上定义的氟化或全氟化烷基, m 为 0-5 的整数。应当注意的是, 当 m 为 0 时, 醚部分的氧原子直接键合至苯硼酸环中的硼原子上。

在一实施方案中, R^{36} 包括吸引电子性质的那些基团, 例如, 选自三氟甲基, 全氟乙基, 全氟丙基, 全氟异丙基, 五氟苯基和二(3,5-三氟甲基)苯基的氟化和全氟化的烷基。

R^{37} 独立地表示氢, 卤素, 全氟烷基, 以及甲硅烷基全氟烷基, 其中, 全氟烷基和甲硅烷基全氟烷基如前定义。在一实施方案中, 卤素选自氟和氯。在另一实施方案中, 卤素为氟。当 R^{37} 为卤素, 全氟烷基, 和/或甲硅烷基全氟烷基时, 在一实施方案中, 所述基团相对于苯硼酸环中的硼原子处于邻位或对位。在另一实施方案中, 当 R^{37} 为卤素, 全氟烷基, 和/或甲硅烷基全氟烷基时, 所述基团相对于苯硼酸环中的硼原子处于对位。

代表性的苯硼酸阴离子包括但是不局限于 [1,4-二氢-4-甲基-1-(五氟苯基)-2-硼酸盐, 4-(1,1-二甲基)-1,2-二氢-1-(五氟苯基)-2-硼酸盐, 1-氟-1,2-二氢-4-(五氟苯基)-2-硼酸盐, 和 1-[3,5-二(三氟甲基)苯基]-1,2-二氢-4-(五氟苯基)-2-硼酸盐。

作为弱配位抗衡阴离子有用的碳硼烷和卤碳硼烷阴离子包括但不

局限于:

$\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$, $1\text{-C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{H}_{11}^-$,
 $1\text{-Ph}_3\text{SiCB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $1\text{-CF}_3\text{CB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $12\text{-BrCB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $12\text{-BrCB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $7,12\text{-Br}_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}^-$,
 $12\text{-ClCB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $7,12\text{-Cl}_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}^-$, $1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}^-$, $1\text{-CH}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}^-$, $1\text{-CF}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}^-$,
 $12\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}^-$, $7,12\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_2^-$, $7,9,12\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6^-$, $6\text{-CB}_9\text{H}_9\text{F}^-$, $6,8\text{-}$
 $\text{CB}_9\text{H}_8\text{F}_2^-$, $6,7,8\text{-CB}_9\text{H}_7\text{F}_3^-$, $6,7,8,9\text{-CB}_9\text{H}_6\text{F}_4^-$, $2,6,7,8,9\text{-CB}_9\text{H}_5\text{F}_5^-$, $\text{CB}_9\text{H}_5\text{Br}_5^-$,
 $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{I}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6^-$, $6,7,9,10,11,12\text{-CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6^-$
 $, 2,6,7,8,9,10\text{-CB}_9\text{H}_5\text{F}_5^-$, $1\text{-H-CB}_9\text{F}_9^-$, $12\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5)^-$, $1\text{-C}_6\text{F}_5\text{-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6^-$,
 $\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$, $\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}^-$, $\text{Co}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2^-$, $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}^-$, $\text{CB}_{11}(\text{C}_4\text{H}_9)_{12}^-$,
 $\text{CB}_{11}(\text{C}_6\text{H}_{13})_{12}^-$, $\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2^-$, $\text{Co}(\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2^-$

和十二氢-1-碳十二硼酸盐(carbadodecaborate)。

离去基团

A'表示能够容易地被弱配位阴离子置换的阴离子离去基团,所述弱配位阴离子是由WCA盐提供的。离去基团与WCA盐上的阳离子形成盐。离去基团A'选自卤素(即Br,Cl,I,和F),硝酸盐, triflate (三氟甲磺酸盐), triflimide(二(三氟甲磺酰亚胺)), 三氟乙酸盐, 甲苯磺酸盐酯, AlBr_4^- , AlF_4^- , AlCl_4^- , $\text{AlF}_3\text{O}_3\text{SCF}_3^-$, AsCl_6^- , SbCl_6^- , SbF_6^- , PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , HSO_4^- , 羧酸盐, 乙酸盐, 乙酰丙酮化物, 碳酸盐, 铝酸盐, 和硼酸盐。

离去基团更详细的讨论可在 WO 00/20472 中找到, 在此将其有关离去基团的教导引入作为参考。

结构式 III 的催化剂可作为在溶剂中预形成的单组分来制备, 或者通过将催化剂前体组分混入待聚合的希望的单体中而就地制备。

另外, 可将催化剂前体混入适当的溶剂中, 在适当的温度条件下使其进行反应, 并分离出催化剂产物而制备结构式 III 的催化剂。在另一实施方案中, 将第 10 族金属的前-催化剂与第 15 族电子给体化合物和/或不稳定的中性电子给体化合物, 以及在适当溶剂中的弱配位阴离子的盐混合, 从而得到如下结构式 III 所示的预先形成的催化剂配合物。在另一实施方案中, 将包含第 15 族电子给体配位体的第 10 族金属前-催化剂与适当溶剂中的弱配位阴离子的盐混合, 从而得到预先形成的催化剂配合物。

在反应条件下为惰性的溶剂中进行所述催化剂的制备反应。适于催化剂制备反应的溶剂的例子包括但不限于：链烷和环烷烃溶剂，如戊烷，己烷，庚烷，和环己烷；卤化链烷溶剂，如二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，氯乙烷，1,1-二氯乙烷，1,2-二氯乙烷，1-氯丙烷，2-氯丙烷，1-氯丁烷，2-氯丁烷，1-氯-2-甲基丙烷，和1-氯戊烷；醚，如THF和二乙醚；芳香族溶剂，如苯，二甲苯，甲苯，均三甲苯，氯苯，和邻-二氯苯；和卤代烃溶剂，如Freon[®] 112；及其混合物。在一实施方案中，溶剂包括，如，苯，氯苯，邻-二氯苯，对-二氯苯，五氯苯，六氯苯，邻-二氯苯，氯苯，甲苯，邻-、间-、和对-二甲苯，均三甲苯，环己烷，THF，以及二氯甲烷。

进行所述反应的合适温度范围从约-80℃至约150℃。在另一实施方案中，进行所述反应的合适温度范围从约-40℃至约100℃。在另一实施方案中，进行所述反应的合适温度范围从约0℃至约65℃。在另一实施方案中，进行所述反应的合适温度范围从约10℃至约40℃。对于压力并不是至关重要的，但应当根据所用溶剂的沸点，即使溶剂保持液相足够的压力。对反应时间不是至关重要的，并且可从几分钟至48小时。在一实施方案中，反应在惰性气氛如氮或氩气氛下进行。

通过将前-催化剂溶解于适当的溶剂中，并使适当的配位体和希望的弱配位阴离子的盐与所溶解的前-催化剂混合，然后非强制地对该溶液进行加热，直至反应完成，而进行所述反应。预先形成的单组分催化剂可进行分离，或者通过将溶液中的部分预先形成的催化剂加至聚合介质中而直接使用。可通过标准的方法，如蒸发溶剂，用适当的溶剂对固体进行洗涤，然后再结晶所希望的产物，而完成对产物的分离。在制备本发明预先形成单组分催化剂中使用的催化剂组分的摩尔比以包含在前-催化剂组分中的金属为基础。在一实施方案中，前-催化剂/第15族电子给体成分/WCA盐的摩尔比为1:1-10:1-100，在另一实施方案中，前-催化剂/第15族电子给体成分/WCA盐的摩尔比为1:1-5:1-20。在另一实施方案中，前-催化剂/第15族电子给体成分/WCA盐的摩尔比为1:1-2:1-5。在本发明的实施方案中，前-催化剂

与第 15 族电子给体配位体和/或不稳定的中性电子给体配位体连接，前-催化剂(以金属含量计)与 WCA 盐的摩尔比为 1:1-100。在另一实施方案中，该摩尔比为 1:1-20。在另一实施方案中，该摩尔比为 1:1-5。

含烃基配位体的没有催化剂的实施方案可通过结构式 $[M(A')_2]$ 的前-催化剂与希望的配位体和 WCA 盐，根据如下反应方案的反应来合成。



其中， $x=1$ 或 2 ， M ，和 L' 如前所述。

前-催化剂化合物的例子包括：二(乙酰丙酮钯(II))，(乙酸)₂钯， $Pd(NO_3)_2$ ， $PdCl_2$ ， $PdBr_2$ ，和 PdI_2 。

上述反应式只是说明性的，在 WO/0020472 中可找到其它的说明性反应式。尽管反应式以平衡式撰写，但应当认识到的是，在不脱离本发明的精神下可使用过量的反应成分。例如，在本发明的方法中，可使用过量的包含 L' ， L'' ， A' ，或 WCA 盐的组分，只要对该方法没有有害影响。

在一实施方案中，将第 10 族金属/第 15 族电子给体化合物/弱配位阴离子源/有机金属化合物的摩尔比为 1:1-10:1-100:2-200。在另一实施方案中，第 10 族金属/第 15 族电子给体化合物/弱配位阴离子源/有机金属化合物的摩尔比为 1:1-5:1-40:4-100。在另一实施方案中，第 10 族金属/第 15 族电子给体化合物/弱配位阴离子源/有机金属化合物的摩尔比为 1:1-2:2-20:5-50。在其中第 10 族金属离子源是包含第 15 族电子给体化合物的加合物的实施方案中，不需要使用另外的第 15 族电子给体化合物。在该实施方案中，第 10 族金属/第 15 族电子给体化合物/弱配位阴离子源/有机金属化合物的摩尔比为 1:0:2-20:5-50。

本发明的最佳温度取决于许多变量，主要是催化剂的选择和反应

稀释剂的选择。因此，对于任何给定的聚合，最佳温度将在考虑了这些变量之后用实验来确定。

通常，聚合反应可在本发明任一种催化剂的存在下，在约 0 至约 140℃，或 20 至约 130℃，或者从约 25 至约 125℃的温度下，在任何合适的溶剂中进行。在另一实施方案中，在约 70-约 130℃的温度范围内，在任何合适的溶剂中进行所述反应。在另一实施方案中，在约 15-约 45℃的温度范围内，在任何合适的溶剂中进行所述反应。

本发明的一方面，利用所披露催化剂的反应在有机溶剂中进行，所述溶剂对催化剂体系没有副作用并且是用于单体的溶剂。有机溶剂的例子是脂族的(非-极性)烃，如戊烷，己烷，庚烷，辛烷和癸烷；脂环烃，如环戊烷和环己烷；芳烃，如苯，氯苯，邻-二氯苯，甲苯，甲氧基苯和二甲苯；醚，如甲基-叔丁基醚和茴香醚；卤化(极性)烃，如二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，氯乙烷，1,1-二氯乙烷，1,2-二氯乙烷，1,2-二氯乙烯，1-氯丙烷，2-氯丙烷，1-氯丁烷，2-氯丁烷，1-氯-2-甲基丙烷，和 1-氯戊烷。

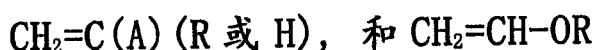
根据许多因素来选择反应溶剂，所述因素包括催化剂的选择，以及是否希望以淤浆法或溶液法来进行聚合。本领域普通技术人员能够容易地确定，哪种溶剂适用于上述单体混合物的聚合，所述反应取决于许多因素，这些因素包括但不限于：待聚合单体的准确的性质，在聚合反应中使用的催化剂，以及进行聚合方法的温度和/或压力。

总单体与结构式 III 所述催化剂中第 8, 9, 或 10 族过渡金属的摩尔比可从约 2:1 至约 100,000:1，或者从约 5:1 至约 20,000:1，或者从约 100:1 至约 10,000，甚至从约 10:1 至约 2,000:1。在另一实施方案中，总单体与第 8, 9, 或 10 族金属的摩尔比从约 2:1 至约 1000:1，或从约 5:1 至约 500:1，甚至从约 10:1 至约 250:1。

通过本发明的方法所获得的聚合物，以从约 500 至约 1,000,000，或从约 2,000 至约 700,000，或者从约 3,000 至约 100,000，甚至从约 3,000 至约 50,000 的分子量(Mn)来生产。

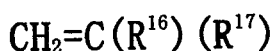
可通过改变催化剂与单体的比率来控制分子量。通过在链转移剂

的存在下进行的聚合,也能够形成从约 500 至约 500,000 的低分子量聚合物和低聚物。在 CTA(链转移剂)的存在下,可制备包含约 4-50 个重复单元的大分子单体或低聚物,所述链转移剂选自:具有在相邻碳原子之间末端烯烃双键的化合物,其中相邻碳原子至少之一有连接至其上的两个氢原子。CTA 不包括苯乙烯(非-苯乙烯),乙烯醚(非-乙烯醚)和共轭二烯。非-苯乙烯,非-乙烯醚指的是,从本发明的链转移剂中排除如下结构的化合物。



其中,A 是芳族取代基,R 为烷基。

在一实施方案中,本发明的 CTA 化合物由下式表示:



其中,上述 R^{16} 和 R^{17} 独立地表示氢,支链或非支链的 (C_1 - C_{40}) 烷基,支链或非支链的 (C_2 - C_{40}) 烯基,或卤素。

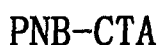
在一实施方案中,在本发明使用的 CTA 是 2-10 个碳原子的 α -烯烃(例如,乙烯,丙烯,4-甲基-1-戊烯,1-己烯,1-癸烯,1,7-辛二烯,和 1,6 辛二烯,或异丁烯)。

另外有用的 CTA 是 C_3 - C_{12} 的环烯烃(例如环戊烯)。

相对于所有 NB-型单体的摩尔数,CTA 的用量可从约 0.10%摩尔至 50%摩尔以上。在一实施方案中,CTA 的用量在 0.10-10%摩尔的范围内。在另一实施方案中,CTA 的用量在 0.1-5.0%摩尔的范围内。如上所述,根据催化剂类型和灵敏度,CTA 效率和希望的端基,CTA 的浓度可超过 50%摩尔(以所存在的所有 NB-官能单体计),例如从 60-80%摩尔。为了取得本发明的低分子量实施方案,如在低聚物和大分子单体应用中,可能需要更高浓度的 CTA(例如大于 100%摩尔)。除链转移剂以外,本发明的方法还提供:借此能够在聚合物链末端置换末端 α -烯烃端基的一个途径。

在瞬时 CTA 的存在下制备的本发明的聚合物,其分子量(M_n)从约 500 至约 500,000,或从约 2,000 至约 300,000,甚至从约 5,000 至约 200,000。

在本发明的催化剂和/或 CTA 的存在下制备的聚合物包含：在聚合物链末端的至少之一或两者的不饱和度。包含在聚合物链上的末端不饱和度的位置取决于用于聚合反应的链转移剂的种类。当使用在此用来聚合多环烯烃单体的过渡金属催化剂时，链转移剂将唯一地作为末端基团附加至各多环聚合物链上。链转移剂不共聚入聚合物的主链中。末端基团指的是，在多环聚合物链末端至少之一上的末端基团包含由用于聚合反应的链转移剂衍生得到的端基部分。在链转移剂存在下制得的末端不饱和聚合物可由如下来表示：



其中，PNB 表示：包含选自上述结构式 I' 和 II' 的一个或更多个重复单元的多环聚合物链，CTA 表示共价地键合至 PNB 主链末端上的链转移剂部分。例如，如果 α -烯烃如乙烯用作链转移剂的话，聚合物骨架中的末端基不饱和度可由如下表示：



在其中将更长链的 α -烯烃，如 1-己烯用作链转移剂的情况下，聚合物骨架可由如下来表示：



需要指出的是，对于更长链 α -烯烃链转移剂 (C_3 及以上)，链转移剂中的双键可重排至碳链的另一位置，从而给出多种不饱和的异构体。例如，对于所附的己烯基，上面结构式中的双键可在碳原子 2 和 3，碳原子 3 和 4，以及碳原子 4 和 5 之间进行重排，其中碳原子 1 邻近 PNB 链且碳原子 6 在 PNB 链的远端。

该末端基不饱和度将增加聚合物的光密度，它对平版印刷成像是有害的。如在此所讨论的那样，包含在所附链转移剂部分中的末端不饱和度可通过烯烃端基的后-官能化，例如通过环氧化作用，氢化，加氢醛化，硅氢化作用和/或环丙烷化作用而除去。用本发明后-官能化剂对末端不饱和端基的处理将得到具有氢化、加氢醛化、硅氢化和环氧化端基的多环聚合物。后-官能化剂加至包含在末端不饱和端基中的双键之间，所述端基附加至多环聚合物的末端上。对多环烯烃中末端

不饱和度的处理方法披露于 US6,294,616 中，在此将其全文引入作为参考。

在本发明的一实施方案中，存在于聚合物骨架末端的末端不饱和度可在氢和氢化催化剂存在下进行氢化。可使用任何均相或者多相的氢化催化剂，只要它不对聚合物骨架产生有害影响。合适氢化催化剂的例子是 H_2PtCl_4 (氯铂酸) $\text{RuHCl}(\text{Ph}_3)_3$, $\text{RhCl}(\text{Ph}_3)_3$ (Wilkinson's 催化剂) 和 $[\text{Ir}(1,5\text{-环辛二烯})(\text{P}(\text{环己基})_3)(\text{吡啶})\text{PF}_6$ (Crabtree's 催化剂)。另外，可以预期的是，在结构式 III 下披露的、包含钯金属的催化剂可在氢存在下用作氢化催化剂。以聚合物为基础，所述催化剂的用量从约 0.01-约 2.5% 重量，在另一方面，以聚合物为基础其用量约为 1.9% 重量。在聚合反应之后，并在氢和氢化催化剂存在下，在合适的溶剂例如甲苯，苯，四氢呋喃，二氯甲烷) 中氢化之后，从反应介质中分离出聚合物。在本发明的一方面，在反应介质上以 1-500psi 的压力使用氢，在另一方面，氢的压力从 50-90psi。在本发明的一方面，聚合物在约 22-100℃ 的温度下进行氢化，在另一方面，其氢化温度从 70-75℃。在本发明的一方面，氢化反应时间约为 10-72 小时，另一方面氢化反应时间约为 10-15 小时。使末端烯烃端基中的双键氢化，从而在多环聚合物之一或两者的端基上得到氢化端基。

在另一实施方案中，存在于聚合物骨架末端的末端不饱和度可在硅氢化催化剂和硅烷后-官能化剂存在下进行硅氢化。可使用任何均相或者多相的硅氢化催化剂，只要它不对聚合物骨架产生有害影响。合适硅氢化催化剂的例子是 H_2PtCl_4 (氯铂酸)， $\text{RhCl}(\text{Ph}_3)_3$ (Wilkinson's 催化剂) 和 $[\text{Ir}(1,5\text{-环辛二烯})(\text{P}(\text{环己基})_3)(\text{吡啶})\text{PF}_6$ (Crabtree's 催化剂)。硅烷后-官能化剂的例子包括： $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ 三烷基硅烷 (例如，三乙基硅烷，三(正丙基硅烷)和五甲基二硅氧烷。以聚合物为基础，所述催化剂的用量从约 0.01-约 2.5% 重量，在另一方面，以聚合物为基础其用量约为 25% 重量。硅氢化剂的用量从约 1-20 摩尔当量或 2.0-39% 重量 (以聚合物计)。在聚合反应之后，并在氢化催化剂和硅烷后-官能化剂的存在下，在合适的溶剂例如甲

苯, 苯, 四氢呋喃, 二氯甲烷) 中硅氢化之后, 从反应介质中分离出聚合物。 在本发明的一方面, 聚合物在约 22-100℃ 的温度下进行反应, 在另一方面, 其反应温度从 60-65℃。 在本发明的一方面, 反应时间从约 10 至约 240 小时。 在另一方面, 反应时间从约 10-15 小时。 使末端烯烃端基中的双键硅氢化, 从而在多环聚合物之一或两者的端基上得到硅氢化端基。

在另一实施方案中, 存在于聚合物骨架末端的末端不饱和度可在过酸后-官能化剂存在下进行环氧化。 在本发明的一方面, 过酸是冰醋酸和过氧化氢的混合物, 其体积比从约 5:1 至约 1:5 (体积%)。 在另一方面, 乙酸与过氧化氢之比为 1: 1。 在聚合反应之后, 并以约 5-30% 重量 (聚合物于溶剂中) 的浓度溶解于合适的溶剂 (例如甲苯) 中之后, 从反应介质中分离出聚合物。 在本发明的一方面, 聚合物溶液与过酸之比从约 5:1 至约 1:1, 另一方面, 从约 2: 1 至约 1: 1。 在本发明的一方面, 将过酸处理的聚合物溶液从约 50℃ 加热至约 100℃, 另一方面, 从 80℃ 加热至 90℃。 在本发明的一方面, 反应可进行约 0.5-5 小时, 另一方面, 反应进行 1 小时。 使末端烯烃端基中的双键环氧化, 从而在多环聚合物末端上得到环氧乙烷端基。 应当注意的是, 环氧乙烷环可开环, 以得到环氧乙烷部分的羟基衍生物。

另外, 还应当注意的是, 对于更长链末端基团 (例如, 如上所述的己烯基团), 根据双键重排的程度, 可存在若干种不饱和异构体。 因此, 取决于双键坐落的位置, 环氧化反应可在若干个不同的碳原子之间进行。

催化剂制备实施例

催化剂 A:

将乙酸钪(III) (0.20 克, 0.89 毫摩尔) 溶解于二氯甲烷 (3mL) 中, 并冷却至 -35℃。 将三-异丙基膦 (0.29 克, 1.8 毫摩尔) 溶解于环己烷 (7mL) 中, 并冷却至 -35℃。 然后慢慢地将该溶液添加至钪溶液中。 钪溶液的颜色从红色变成黄-橙色。 接着, 对该溶液进行浓缩, 然后置于 -35℃ 的冰箱中。 最终形成黄色结晶, 后者可在真空分离并干燥。 得

率为 0.35 克 (72%)。

数据： ^1H NMR (C_6D_6): 2.08 (br 七重峰, 6H), 2.00 (s, 6H), 1.32 (q, 36H) ppm; 和 ^{31}P NMR (C_6D_6): 32.8 (s) ppm. $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}$ 分析得到: C, 48.07; H, 8.63. 计算值如下: C, 48.48; H, 8.81. 使合适的结晶经受 X-射线衍射分析. 分析结果示于图 2 中. 基于上文, 将能够确定的是, 催化剂 A 包含反式-二(三-异丙基膦)二乙酸钯.

催化剂 B:

将乙酸钯(II) (0.20 克, 0.89 毫摩尔) 和固体三环己基膦 (0.50 克, 1.8 毫摩尔) 加到一起, 然后溶解于二氯甲烷 (3mL) 中. 结果得到黄色溶液, 并且黄色固体开始沉淀. 然后, 将该溶液储存于 -35°C 的冰箱中. 然后, 通过过滤, 用环己烷进行洗涤 ($3 \times 10\text{mL}$), 并在真空中进行干燥, 而收集黄色固体. 收率为 0.5 克 (72%).

数据: ^1H NMR (C_6D_6): 2.20 (br d, 14H), 2.13 (s, 6H), 2.00 (br s, 8H), 1.81 (br s, 26H), 1.62 (s, 8H), 1.23 (s, 10 H) ppm; 和 ^{31}P NMR (C_6D_6): 22.9 (s) ppm. $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd}$ 的分析得到: C, 61.14; H, 8.66. 计算值如下: C, 61.17; H, 9.24. 基于上文, 将能够确定的是, 催化剂 B 包含反式-二(环己基膦)二乙酸钯.

催化剂 C:

将乙酸钯(II) (1.00 克, 4.46 毫摩尔) 溶解于二氯甲烷中并将异丙基二苯基膦 (2.03 克, 8.92 毫摩尔) 溶解于二氯甲烷和戊烷 (50:50) 的混合物中. 将这两种溶液冷却至 -35°C , 然后, 将膦溶液添加至该钯溶液中. 在 -35°C 对该混合物搅拌 3 小时. 将产生橙色溶液, 其中有分散的黄色不溶性物质. 笔析出溶剂. 用戊烷对固体进行洗涤并在真空下进行干燥. 收率为 2.03 克.

数据: ^1H NMR (CD_2Cl_2): 7.71 (m, 8H), 7.45 (m, 12H), 2.75 (m, 2H), 1.36 (s, 6H), 1.13 (d of t, 12H), ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): 26.9 (s) ppm. 分析数据与二(异丙基二苯基膦)二乙酸钯的形成相一致.

催化剂 D:

将乙酸钯(II) (0.500 克, 2.23 毫摩尔) 与二乙醚和二氯甲烷混合,

并冷却至 -35°C 。向该溶液中添加于己烷(4毫升)中的1.06克三环戊基膦(4.45毫摩尔)。结果是,该溶液变成黄色,并在 -35°C 储存3天。然后,对溶液进行过滤,并在真空下除去溶剂,从而得到黄色粉末。收率为1.05克(68%)。

数据: ^1H NMR(甲苯- d_8) : 1.98 (br s), 1.89 (s), 1.69 (br s), 1.46 (br s) ppm; 和 ^{31}P NMR (甲苯- d_8) : 23.4 (s) ppm.

催化剂 E:

在氮气氛下,将乙酸钼(II)(0.500克,2.23毫摩尔)和三苄基膦(1.36克,4.46毫摩尔)混入约10mL的二氯甲烷中。结果得到随后进行过滤的黄色溶液。接着,添加约20mL戊烷,并将该混合物冷却至 -35°C 。结果得到了黄色结晶。从结晶中笔析出溶剂,然后在真空中进行干燥。收率为0.70克(38%)。

数据: ^1H NMR (CDCl_3) : 7.41 (m, 12H), 7.26 (m, 18H), 3.08 (s, 12H), 1.52 (s, 6H) ppm; 和 ^{31}P NMR(CDCl_3) : 15.6 (s) ppm.

催化剂 F:

将乙酸钼(II)(0.500克,2.23毫摩尔)和环己基二苯基膦(1.19克,4.45毫摩尔)分别溶解于约3mL的二氯甲烷中。在 -30°C 将这两种溶液混合,并进行剧烈振动。结果,从溶液中沉淀出嫩黄色固体。笔析出溶剂,并用戊烷对黄色固体进行洗涤。收率为1.70克。

数据: ^1H NMR(CD_2Cl_2) : 7.67 (m, 8H), 7.42 (m, 12H), 2.43 (t, 2H), 2.11 (d, 4H), 1.67 (d, 4H), 1.59 (d, 2H), 1.39 (s, 6H), 1.28 (m, 4H), 0.94 (m, 6H) ppm; 和 ^{31}P NMR(CD_2Cl_2) : 23.3 (s) ppm.

催化剂 G:

将乙酸钼(II)(1.00克,4.46毫摩尔)溶解于二氯甲烷中并将二异丙基苯基膦(1.73克,8.90毫摩尔)溶解于二氯甲烷和戊烷(50:50)的混合物中。在 -35°C 将这两种溶液混合并进行搅拌。结果形成红色溶液,对其进行过滤并利用戊烷进行分层。在18小时后,形成黄色结晶,然后进行分离,用戊烷进行洗涤,并在真空下进行干燥。收率为1.20克(44%)。

数据: ^1H NMR(CD_2Cl_3) : 7.73 (m, 4H), 7.40 (m, 6H), 2.38 (m, 4H), 1.38 (d of d, 12H), 1.33 (s, 6H), 1.18 (d of d, 12H) ppm.
 ^{31}P NMR(CD_2Cl_3) : 29.5 (s) ppm.

催化剂 H:

将乙酸钪(II) (0.50 克, 0.0022 摩尔)溶解于二氯甲烷中. 将三-异丁基膦(0.90 克, 0.0045 摩尔)溶解于己烷中. 将这两种溶液冷却至 -35°C . 然后, 将膦溶液添加至于 -35°C 的钪溶液中. 将混合物在 -35°C 保持 2 小时, 然后使其温至室温. 然后, 对溶液进行过滤, 从而给出鲜橙色溶液. 然后在真空下除去所有的溶剂. 将得到的橙色粉末溶解于戊烷中, 再浓缩至约 5 毫升. 结果形成黄色固体. 笔析出溶液并在真空下对固体进行干燥. 收率为 0.57 克 (39%).

数据: ^1H NMR (CD_2Cl_3) : 2.27 (m, 6H), 2.01 (s, 6H), 1.59 (m, 12H), 1.16 (d, 36H). ^{31}P NMR (CD_2Cl_3) : 5.6 (s) ppm.

催化剂 I:

将乙酸钪(II) (0.50 克, 0.0022 摩尔)溶解于二氯甲烷中. 将二-叔丁基甲氧基膦(0.78 克, 0.0045 摩尔)溶解于戊烷中. 将这两种溶液冷却至 -35°C . 然后, 将膦溶液添加至于 -35°C 的钪溶液中. 将溶液储存在 -35°C , 由此形成黄色结晶. 收率为 0.80 克 (62%).

数据: ^1H NMR (CD_2Cl_3) : 3.86 (s, 6H), 1.77 (s, 6H), 1.37 (s, 24H). ^{31}P NMR(CD_2Cl_3) : 142.6 (s) ppm.

催化剂 J:

将乙酸钪(II) (0.50 克, 0.0022 摩尔)溶解于二氯甲烷(3.5mL)中. 将二环己基甲氧基膦(1.02 克, 0.00446 摩尔)溶解于戊烷(10mL)中. 将这两种溶液冷却至 -35°C . 然后, 将膦溶液添加至于 -35°C 的钪溶液中. 将溶液在 -35°C 储存 18 小时. 然后, 将 30mL 戊烷添加至该混合物中. 64 小时后, 形成黄色结晶. 收率为 1.10 克 (73%).

数据: ^1H NMR(CD_2Cl_3) : 3.85 (实际上的三重峰, 6H), 2.08 (m, 2H), 1.95 (m, 4H), 1.84 (s, 6H), 1.82 (m, 4H), 1.71 (s, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.48 (m, 2H), 1.25 (m, 6H). ^{31}P NMR (CD_2Cl_3) : 129.1 (s)

ppm.

聚合实施例：

尽管上面讨论的中心环绕着下面的催化剂：反式-二(三-异丙基膦)二乙酸钯(亦称 $\text{Pd}(\text{乙酸})_2(\text{三-异丙基膦})_2$)；反式-二(环己基膦)二乙酸钯；反式-二(异丙基二苯基-膦)二乙酸钯；反式-二(三环己基-膦)二乙酸钯(又名 $\text{Pd}(\text{乙酸})_2(\text{三环己基-膦})_2$)；反式-二(三苄基膦)二乙酸钯；和反式-二(环己基二苯基膦)二乙酸钯；但其它的催化剂，如上述讨论的 $(\eta^6\text{-甲苯})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 也在本发明的范围之内。

如果利用的话，用于上述钯催化剂的合适的辅助催化剂是弱配位阴离子的盐，并且包括但不限于：四(五氟苯基)硼酸锂 $2.5\text{Et}_2\text{O}$ (醚合物)，四(二-3,5-三氟甲基苯基)硼酸钠，和 N,N-二甲基苯基铵四(五氟苯基)硼酸盐。

随后的聚合实施例只是在本发明范围内的一些实施方案。即，下面的实施例描述了利用上述催化剂体系之一，根据本发明的一种或更多种单体的聚合。应当注意的是，本发明并不局限于下面所述的实施例。更合适地，这些实施例只是本发明所披露的聚合方法的代表性例子。

实施例 1

首先称取 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇(12.0 克, 43.8 毫摩尔)和 1-己烯(0.92 克, 10.9 毫摩尔, 以单体摩尔数计为 20%摩尔)并在玻璃瓶中混合。向该溶液中添加 18 毫升茴香醚。制备于 10 毫升茴香醚中的 0.0069 克反式-二(三环己基膦)二乙酸钯(0.0088 毫摩尔, 催化剂 B)和 0.035 克四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵(0.44 毫摩尔)的原液。将一毫升该溶液添加至上述单体/1-己烯溶液中。然后在 120°C 对该混合物加热 91 小时。再借助将反应混合物倒入己烷中而使聚合物沉淀。对沉淀的聚合物进行过滤并在真空炉中于 90°C 进行干燥。用重量分析来确定转化率。通过将聚(苯乙烯)用作标准，借助在 THF 中的 GPC 法而测量聚合物的分子量。结果参见下表 1。

实施例 2-6:

实施例 2-6 本质上与实施例 1 是相同的, 所不同的是 1-己烯的摩尔百分数如表 1 所示进行改变. 实施例 2-6 的结果也详述于下表 1 中.

表 1

α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的均聚合					
实施例	1-己烯的摩尔%	转化率%	Mw	Mn	Mw/Mn
1	20	84	39,562	8,590	4.61
2	30	85	23,929	5,929	4.04
3	40	86	16,251	4,607	3.53
4	50	83	11,651	3,837	3.04
5	55	80	9,429	3,451	2.73
6	60	70	8,549	3,771	2.27

由实施例 1-6 所获得的结果可以看出, 这些实施例表明: 对于 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的均聚物而言, 随着 1-己烯浓度的增加, 分子量将降低.

实施例 7:

首先称取 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇(7.68 克, 28.0 毫摩尔), 5-降冰片烯羧酸的叔丁基酯(2.33 克, 12.0 毫摩尔)和 1-己烯(0.84 克, 10 毫摩尔, 以单体摩尔数计为 20%摩尔)并在玻璃瓶中混合. 向该溶液中添加 18 毫升茴香醚. 接着, 制备分别在 5 毫升茴香醚中的 0.0031 克反式-二(三环己基膦)二乙酸钨(0.040 毫摩尔, 催化剂 B)和 0.17 克四(五氟苯基)硼酸锂 2.5 醚合物(0.20 毫摩尔). 将 1 毫升该溶液添加至上述单体/1-己烯溶液中. 在 95℃对该混合物加热 23 小时. 再借助将反应混合物倒入己烷中而使聚合物沉淀. 对沉淀的聚合物进行过滤并在真空炉中于 70℃进行干燥. 用重量分析来确定转化率. 通过将聚(苯乙烯)用作标准, 借助在 THF 中的 GPC 法而测量聚合物的分子量. 结果参见下表 2.

实施例 8-10:

实施例 8-10 本质上与实施例 7 是相同的,所不同的是 1-己烯的摩尔百分数如表 2 所示进行改变。实施例 8-10 的结果也详述于下表 2 中。

表 2

α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇和 5-降冰片烯羧酸的叔丁酯 (酸不稳定共聚单体)的共聚合					
实施例	1-己烯的摩尔%	转化率%	Mw	Mn	Mw/Mn
7	20	61	37,200	13,200	2.81
8	30	60	28,600	11,700	2.44
9	40	60	18,900	8,500	2.21
10	50	59	14,400	7,000	2.06

由实施例 7-10 所获得的结果可以看出,这些实施例表明:对于 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇和 5-降冰片烯羧酸的叔丁基酯的共聚物而言,随着 1-己烯浓度的增加,分子量将降低。

实施例 11:

首先称取 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇(1.37 克, 5.00 毫摩尔)和环戊烯(0.036 克, 0.53 毫摩尔,以单体摩尔数计为 10%摩尔)并在玻璃瓶中混合。然后,用足够的茴香醚对该溶液进行稀释以使单体浓度为 2M。向上述单体溶液中添加:于茴香醚中的、二(三环戊基-磷)二(乙酸)钼(催化剂 B)0.002M 的原液 100 μ mL,和于茴香醚中的、四(戊氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵 0.01M 的原液 100 μ L。然后在 125 $^{\circ}$ C 对该混合物加热 18 小时。再借助将反应混合物倒入戊烷中而使聚合物沉淀。对沉淀的聚合物进行过滤并在真空炉中进行干燥。用重量分析来确定转化率。通过将聚(苯乙烯)用作标准,借助在 THF 中的 GPC 法而测量聚合物的分子量。结果参见下表 3。

实施例 12 和 13:

实施例 12 和 13 本质上与实施例 11 是相同的,所不同的是环戊烯

的摩尔百分数如表 3 所示进行改变。实施例 12 和 13 的结果也详述于下表 3 中。

表 3

α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的聚合					
实施例	环戊烯的摩尔%	转化率%	Mw	Mn	Mw/Mn
11	10	66	44,500	9,900	4.49
12	20	65	20,100	6,770	2.97
13	40	47	12,100	5,560	2.14

由实施例 11-13 所获得的结果可以看出，这些实施例表明：对于 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的均聚物而言，随着环戊烯浓度的增加，分子量将降低。

实施例 14:

首先称取 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇(100 克, 365 毫摩尔)和 1-己烯(37.5 克, 450 毫摩尔, 以单体摩尔数计为 55% 摩尔)并在玻璃瓶中混合。接着, 将 0.0057 克二(三环己基膦)二(乙酸)钯(0.0073 毫摩尔, 催化剂 B)和 0.029 克四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵(0.037 毫摩尔)添加至上述溶液中。用足够的茴香醚对该混合物进行稀释, 以得到 2.5M 的单体溶液, 然后在 120℃ 加热 64 小时。再借助将反应混合物倒入己烷中而使聚合物沉淀。对沉淀的聚合物进行过滤并在真空炉中于 70℃ 进行干燥。接着, 再次将聚合物溶解于 250 毫升二氯甲烷中。然后将该溶液添加至庚烷中, 从而使聚合物沉淀。对得到的固体进行过滤并在真空炉中于 75℃ 进行干燥。然后, 再次将聚合物溶解于 150 毫升甲醇中, 并在 60℃ 加热 12 小时。然后, 使该溶液顺序过滤通过 5 微米, 1 微米, 0.45 微米, 0.22 微米和 0.1 微米的微孔过滤器。再通过向该聚合物/甲醇溶液中添加足够的水而使聚合物沉淀, 从而得到水和甲醇 75:25 的混合物。分离得率为 60 克(60%)。通过将聚(苯乙烯)用作标准, 借助在 THF 中的 GPC 法而

测量聚合物的分子量： $M_w=10,500$ ； $M_n=5130$ 。聚合物的 ^1H NMR ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$) 光谱显示出了与烯烃端基一致的在约 5.3 和 4.9ppm 之间的共振。

该聚合物的较低分子量部分通过将 THF 用作移动相和 Plgel, Guard (5μ , $50 \times 4.6\text{mm}$) + Mixed-E (3μ , $300 \times 4.6\text{mm}$ 柱组), 通过制备型 SEC (尺寸筛析色谱法) 来分馏。并通过 MALDI-TOF MS (matrix assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry, Bruker Reflex III instrument, reflectron and linear mode, positive ion spectra) 进行分析。MALDI-TOF MS 结果的解释与带有己烯端基的聚合物的形成相一致。

由上述结果可以看出, 实施例 14 表明: 在作为链转移剂的 1-己烯的存在下, 利用钨催化剂制得的 α, α -二(三氟甲基)二五[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的均聚物具有连接至聚合物链一端的己烯端基。

实施例 15:

首先, 称取 α, α -二(三氟甲基)二五[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇 (25 克, 91 毫摩尔) 和环戊烯 (2.7 克, 39 毫摩尔, 以单体摩尔数计为 30% 摩尔) 并在玻璃瓶中混合。用足够的茴香醚对该溶液进行稀释, 以使单体浓度等于 1.5M。将 500 微升催化剂 C 的茴香醚原液 (0.005 克于 2 毫升茴香醚中) 和于茴香醚中的、的 0.0073 克四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵 (0.0091 毫摩尔) 添加至上述单体溶液中。然后在 80°C 对该混合物加热 18 小时。然后借助将反应混合物倒入己烷中而使聚合物沉淀。对沉淀的聚合物进行过滤并在真空炉中进行干燥。得率为 14.1 克 (56%)。通过将聚(苯乙烯)用作标准, 借助在 THF 中的 GPC 法而测量聚合物的分子量： $M_w=18,000$ ； $M_n=8,900$ 。聚合物的 ^1H NMR 光谱 ($\text{DMSO}-d_6$) 表明: 在约 5.7ppm 处的宽共振与环戊烯基端基一致。

根据上述结果, 实施例 15 表明: 在环戊烯存在下所进行的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的聚合反应将得到包含环戊烯端基的均聚物。

实施例 16:

首先, 对压力反应器装备磁力搅拌棒, 并进行去氧处理。向该反应器中添加 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇(5.00克, 18.2毫摩尔), 然后添加足够的茴香醚以获得总计 12 毫升的溶液。用氮气对溶液鼓泡 20-30 分钟。向该溶液中添加 0.36 微摩尔的催化剂 B(0.72mL 0.0005M 的茴香醚溶液), 然后添加在约 1 毫升茴香醚的、1.8 微摩尔的四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵。再在 60℃ 对反应器进行加热, 用乙烯增压至 5psig, 然后排空。重复该操作若干次(例如 3-7 次)。最后, 在 5psig 乙烯下, 在搅拌下使反应混合物搁置过夜(至少 12 小时)。然后, 将反应混合物倒入戊烷中。对沉淀的聚合物进行过滤并在真空炉中进行干燥。得率为 0.7 克。在真空炉中, 化几天的时间使滤液进行蒸发, 从而得到 2.0 克聚合物。总转化率为 54%。

通过将聚(苯乙烯)用作标准, 借助在 THF 中的 GPC 法而测量聚合物的分子量。戊烷不溶物馏分其 $M_w=6,300$ 且 $M_n=4,300$ 。戊烷可溶物馏分其 $M_w=2,160$ 且 $M_n=1,760$ 。这两种馏分均显示出其 ^1H NMR 烯烃区域中的共振, 这与连接至聚合物链上的乙烯基端基相一致: Δ 5.86(br s, 1H), 5.00(br s, 2H)。两种馏分的 MALDI-TOF MS(matrix assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry, Bruker Reflex III instrument, reflectron and linear mode, negative ion spectra)与所存在的乙烯基-封端聚合物相一致。

由上述结果可以看出, 实施例 16 表明: 在乙烯压力下所进行的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的聚合反应将得到: 乙烯基-封端的低分子量均聚物。

实施例 17a-17e:

称取约 10 克 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇并放入装备有搅拌棒的玻璃瓶中。将适量的 (η^6 -甲苯) $\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 与上述单体在 40 毫升甲苯和乙酸乙酯(75: 25)的混合物中混合。对于实施例 17a-17e 的每一个, 单体与镍催化剂的摩尔比参见下表 4。

各实施例的聚合均在室温(约 25℃)进行 16 小时。然后, 使由此

所生产的聚合物沉淀入庚烷中，过滤并干燥。然后，将聚合物溶解于100克甲醇中，并用25克Amberlite IRC-718离子-交换树脂珠振动5小时。单独地对各试样进行过滤，并用25克新的Amberlite IRC-718离子-交换树脂珠进行振动。再对各试样进行过滤并将滤液滴加至水中。实施例17a-17e的细节和结果参见下表4。

表4

α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的聚合					
实施例	单体/催化剂摩尔比%	转化率%	Mw	Mn	Mw/Mn
17a	5:1	56	23,900	6,820	3.51
17b	6.7:1	64	27,900	11,200	2.49
17c	10:1	70	28,100	13,000	2.16
17d	30:1	63	39,800	20,900	1.90
17e	40:1	72	45,300	25,200	1.80

由实施例17a-17e所获得的结果可以看出，这些实施例表明：单体与镍催化剂的比率可控制利用 $(\eta^6\text{-甲苯})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 制得的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇均聚物的分子量。

各种聚合物的光密度测定：

根据本发明聚合物的光密度(OD)通过下列方法测定。利用丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)形成所希望聚合物15%重量的溶液。将该溶液分布至1英寸的石英片上，并以500rpm旋转15秒，以2000rpm旋转60秒。然后在110℃对石英片烘烤60秒钟。

利用Cary 400 Scan UV-Vis分光光度计，于193nm测量吸光率。然后，在对薄膜进行评价之后，利用TENCOR纵断面测绘器测量薄膜的厚度。然后，借助将吸光率除以厚度(微米)而计算光密度。

以分子量(Mw)为函数，确定包含 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的许多不同聚合物的光密度。图3示出了光密度(OD)(吸光率/微米)对利用二(三环膦)二(乙酸)钨和四(五氟苯基)硼

酸 N,N-二甲基苯基铵制得的均聚物分子量(Mw)的图示。图 4 示出了光密度(OD)(吸光率/微米)对利用与 Mw 有关的(η^6 -甲苯)Ni(C₆F₅)₂制得的均聚物 Mw 的图示。在这两种情况下,光密度将随 Mw 的降低而增加。

实施例 18(包括后-处理):

首先称取 α , α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇(160 克, 584 毫摩尔)和 1-己烯(49.1 克, 585 毫摩尔, 以单体摩尔数计为 50% 摩尔)并在玻璃瓶中混合。随后添加 0.0092 克二(三环己基膦)二(乙酸)钯(0.012 毫摩尔, 催化剂 B)和 0.047 克四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵(0.058 毫摩尔)。用足够的茴香醚对该混合物进行稀释, 以得到 2.5M 的单体溶液。然后在 120℃ 加热 66 小时。再借助将反应混合物倒入己烷中而使聚合物沉淀。对沉淀的聚合物进行过滤并在真空炉中于 75℃ 进行干燥。接着, 再次将聚合物溶解于 200 毫升甲苯中。然后将该溶液添加至己烷中, 从而使聚合物沉淀。对得到的固体进行过滤并在真空炉中于 75℃ 进行干燥。再次将聚合物溶解于 200 毫升甲醇中, 并在 60℃ 加热 12 小时。顺序地使溶液过滤通过 5 微米, 1 微米, 0.45 微米, 0.22 微米, 和 0.1 微米的微孔过滤器, 然后使聚合物沉淀入水中, 过滤, 并在真空炉中于 100℃ 进行干燥。分离得率为 106 克(66%)。通过将聚(苯乙烯)用作标准, 借助在 THF 中的 GPC 法而测量聚合物的分子量: Mw=28,300; Mn=11,300。聚合物的 ¹H NMR(CDCl₃/DMSO-d₆)光谱显示出了与烯烃端基一致的在约 5.3-4.9ppm 之间的共振。

然后, 将上述聚合物的一部分与乙酸和过氧化氢反应, 以形成环氧化物和开环的环氧化物端基。具体地说, 将约 94 克上述聚合物溶解于 310 克甲苯中。向该溶液中添加约 250 毫升冰醋酸和 125 毫升 15% 的过氧化氢。在 90℃ 对该混合物加热 1.5 小时。然后, 使其冷却至室温。从水相中分离顶层有机相, 并用去离子水进行洗涤, 以便除去任何残留酸。

然后, 利用庚烷从有机层中沉淀出聚合物。对沉淀的聚合物进行

过滤并在真空下于 65℃ 进行干燥。结果分离得到 75.7 克聚合物。

聚合物的 ^1H NMR ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$) 光谱没有显示出在约 5.3-4.9ppm 之间的共振，这与没有烯烃端基相一致。

通过制备 SEC 分馏该聚合物的低分子量部分，并通过 MALDI-TOF MS (matrix assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry, Bruker Reflex III instrument, reflectron and linear mode, positive ion spectra) 进行分析。这些结果的解释与作为主要组分的带有环氧化己烯端基的聚合物和带有利用乙酸由环氧化物端基的开环反应得到的端基的聚合物的形成相一致，以形成作为微量组分的邻接乙酸醇官能性。通过阴离子 MALDI-TOF MS 分析相同的馏分。由该实验得到的光谱也与在聚合物链上存在环氧化己烯端基相一致。

由上述可以看出，实施例 18 表明：利用钨催化剂和作为链转移剂的 1-己烯制得的二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的均聚物包含通过与乙酸和过氧化氢反应形成环氧化物和开环环氧化物端基的己烯端基。

实施例 19(实施例 15 聚合物的后处理)：

将约 0.6 克 α, α -二(三氟-甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的乙烯基封端的均聚物溶解于 1.8 克甲苯中。向该溶液中添加 1 毫升冰醋酸和 1 毫升 15% 的过氧化氢。在 80℃ 对该混合物加热 1 小时。使水层和有机层进行分离，然后除去水层。用 2 毫升的去离子水对有机层洗涤三次。在每次洗涤之后，除去水层。然后将得到的有机相倒入庚烷(约 20 毫升)中，并对得到的聚合物进行过滤，并在 65℃ 于真空炉中进行干燥。聚合物的 ^1H NMR 分析表明：乙烯基共振的强度将被大大减少。聚合物的 MALDI-TOF MS(阴离子光谱)与 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇环氧化的、乙烯基-封端的均聚物的形成相一致。

由上述结果可以看出，实施例 19 表明：用作为链转移剂的乙烯，利用乙酸和过氧化氢的混合物，对用二(三环磷)二(乙酸)钨和四(五氟

苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵制得的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的乙烯基-封端的均聚物的后处理, 将形成环氧-封端的均聚物。

实施例 20(后处理实施例):

将包含 1.4ppm Pd 的 93 克 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇均聚物(根据上述实施例 1-6 任一个中所述的方法制备)溶解于 309 克甲苯中。向该溶液中添加 250 毫升冰醋酸和 125 毫升 15% 的过氧化氢。然后在 90℃ 对该混合物加热 1 小时。然后使该混合物冷却至室温。从水相中分离顶层有机相, 并用去离子水进行洗涤, 以除去任何残留酸。然后利用庚烷从有机层中沉淀出聚合物。再对沉淀的聚合物进行过滤, 并在真空下于 65℃ 进行干燥。结果分离得到 75.7 克聚合物。在处理过的聚合物中, 测得 Pd 的含量低于 0.20ppm, 这是所用分析方法的检测极限。在含有反向王水的密闭容器微波系统中对聚合物试样进行蒸煮之后, 利用电感耦合等离子体-发射光谱学检测钯含量。

图 5 示出了: 根据上述方法, 用乙酸和过氧化氢处理过的、 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的一系列均聚物的 OD 明显低于没有经受所述后处理方法的那些均聚物的 OD。另外, 图 5 还示出了: 在根据实施例 20 的方法进行后处理之后, 料想不到的是, 具有低分子量的均匀聚合物将得到低的光密度。

根据实施例 20 的后-处理或根据本发明制得的聚合物组合物的其它后处理实施例也将减少存在于聚合物产物中的催化剂(包括金属)的残余量。

实施例 21(利用氢化使端基饱和):

将约 3 克在作为链转移剂的 1-己烯的存在下, 利用 Pd 催化剂制得的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇均聚物与 0.0097 克(三环己基膦)(1,5-环辛二烯)(吡啶)铱(I)六氟代-磷酸酯一起溶解于二氯甲烷中并在 90psig 氢压下放置。5 天之后, 添加 0.0084 克另外的铱配合物, 并再将反应混合物放置在 90psig 氢压下 1 天。然后,

添加 0.0078 克另外的铈配合物，并再将反应混合物在 90psig 氢压下搅拌 5 天。在旋转蒸发器上除去反应溶剂。将剩余的固体溶解于甲醇中，然后沉淀入水中。通过过滤并在真空炉中干燥过夜而收集聚合物。收率为 2.2 克。将聚(苯乙烯)用作标准，通过于 THF 中的 GPC 法测量聚合物的分子量： $M_w=10,800$ ； $M_n=4,740$ 。在氢化前后聚合物的 ^1H NMR 光谱分析表明：在用上述方法处理之后，烯烃端基的 75%被氢化。根据该实施例，在处理于 193nm，测得聚合物的光密度为 0.23 吸光率单位/微米。这表明：与相同分子量的未氢化的聚合物相比，光密度的减少大于 33%(相同分子、未氢化聚合物的光密度为 0.31)。

实施例 21 表明：连接至在作为链转移剂的 1-己烯存在下、利用 Pd 催化剂制得的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇上的烯烃端基的氢化，将使聚合物在 193nm 处具有更低的光密度。

实施例 22:

将利用二(三环磷)二(乙酸)钪，催化剂 B，和四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵制得的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的均聚物(例如根据实施例 1-6 制得的均聚物)溶解于 CDCl_3 和 $\text{DMSO}-d_6$ 中。用 Bruker 500MHz 仪器记录 ^1H NMR 光谱。

对于利用 $(\eta^6\text{-甲苯})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 制得的聚合物(例如根据实施例 17a-17e 制得的均聚物)，重复相同的方法。

图 6 描述了从约 4.5-7.0ppm 的 ^1H NMR 光谱区。在 6ppm 以上大的宽共振归因于 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇上 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 侧基的羟基质子。在约 4.6-6ppm 之间的更小的宽共振归因于聚合物的烯烃端基。应当注意的是，在过乙酸处理之后，这些烯烃端基的共振在利用钪和镍催化剂制得的两种聚合物中均将明显减小。这与所述端基变换成饱和环氧化物或邻接乙酸酯醇端基相一致。

因此，实施例 22 表明：利用钪催化剂或镍催化剂制得的多环聚合物的后处理将导致聚合物上烯烃端基明显的减少。

实施例 23:

首先，称取 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇

(26.9 克, 98.2 毫摩尔), 5-降冰片烯羧酸的叔丁酯(8.16 克, 42.1 毫摩尔)和 1-己烯(21.9 克, 261 毫摩尔, 以单体摩尔数计为 65%摩尔), 以及四(五氟苯基)硼酸锂 2.5 醚合物(0.122 克, 0.140 毫摩尔), 并在玻璃瓶中混合. 通过添加茴香醚而使混合物的体积达到 70 毫升. 然后制备在 4 毫升茴香醚中的 0.0314 克二(三环己基膦)二(乙酸)钯(0.0400 毫摩尔, 催化剂 B)的原液. 将 2.8 毫升该溶液添加至上述单体和 1-己烯的混合物中. 然后在 95℃对该混合物加热 32 小时. 然后, 使反应混合物冷却并用 20 毫升甲苯进行稀释. 然后, 通过将反应混合物倒入庚烷(约 1000 毫升)中而使聚合物沉淀. 对沉淀出的聚合物进行过滤和干燥. 转化收率为 23.6 克(67%).

接着, 将聚合物溶解于 140 毫升甲苯和 5 毫升 THF 中. 向该溶液中添加 50 毫升乙酸, 25 毫升过氧化氢(30%, 于水中), 和 25 毫升去离子水. 在约 85℃对混合物搅拌 1 小时. 对混合物进行冷却, 并分离有机层, 再用去离子水洗涤四次. 将聚合物沉淀入庚烷中.

将聚(苯乙烯)用作标准, 通过于 THF 中的 GPC 法测量聚合物的分子量: $M_w=9,750$; $M_n=5,150$, $M_w/M_n=1.89$. 在 DMSO- d_6 中的 ^{13}C NMR 分析表明: 共聚物由 60% α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇和 40% 5-降冰片烯羧酸的叔丁酯组成. 没有任何酸不稳定单体去保护的证据.

因此, 实施例 23 的方法表明: 根据本发明的聚合方法和后聚合过乙酸处理不会导致酸不稳定侧基明显的去保护.

实施例 24:

首先, 称取 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇(121.2 克, 0.442 摩尔), 5-降冰片烯羧酸的叔丁酯(28.6 克, 0.147 毫摩尔)和 1-己烯(29.7 克, 0.354 摩尔, 以单体摩尔数计为 38%摩尔), 以及四(五氟苯基)硼酸锂 2.5 醚合物(12 毫升 0.05M 的茴香醚溶液, 0.0006 摩尔), 并在玻璃瓶中混合. 然后将茴香醚(390 毫升)添加至反应混合物中. 将二(三环己基-膦)二(乙酸)钯溶液(15 毫升 0.0092M 的茴香醚溶液, 催化剂 B)添加至反应混合物中. 然后在 95℃

对该混合物加热 20 小时。使反应混合物冷却，并滴加入四倍体积过量的庚烷中。然后对沉淀物进行过滤并在真空下于 45℃ 进行干燥。收率为 72.3 克 (48%)。

将聚合物溶解于甲醇中并在 60℃ 加热过夜。接着，对溶液进行冷却，并顺序通过 0.45, 0.22, 和 0.1 微米的微孔过滤器。通过添加水而使聚合物沉淀。对聚合物进行过滤并在真空下于 60℃ 干燥过夜。

将约 20 克聚合物溶解于甲苯 (140 克) 中。向该溶液中添加用水 (25 克) 稀释的冰醋酸 (50 克) 和过氧化氢 (25 克, 30% 重量)。对双相混合物进行搅拌，并在 85℃ 加热 1 小时。对混合物进行冷却，并分离有机层，再用水洗涤三次。将有机层滴加入庚烷中，从而使聚合物沉淀。对聚合物进行过滤并在真空下进行干燥。

将聚(苯乙烯)用作标准，通过于 THF 中的 GPC 法测量聚合物的分子量: $M_w=30,200$; $M_n=15,100$, $M_w/M_n=2.00$ 。在 DMSO- d_6 中的 ^{13}C NMR 分析表明: 共聚物由 62% 的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇和 38% 的 5-降冰片烯羧酸的叔丁酯组成。没有任何酸不稳定单体去保护的证据。

在过乙酸处理之前，测得所述聚合物包含 161ppm 的钯和在 193nm 的光密度为 0.27 吸附单位/微米。在过乙酸处理之后，所述聚合物包含 27ppm 的钯和在 193nm 的光密度为 0.12 吸附单位/微米。聚合物中钯含量是利用实施例 20 中的上述方法测量的。

图 6 证实: 对 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇和 5-降冰片烯羧酸叔丁酯(分别约 70: 30 摩尔组成)共聚物的过乙酸处理将在 193nm, 在宽分子量范围内使光密度降低。因此, 本发明的催化剂体系和本发明的后聚合过乙酸处理不会造成酸不稳定侧基明显的去保护, 所述侧基可存在于根据本发明制得的聚合物中。实施例 24 还表明: 过乙酸处理将使剩余钯含量更低并使 193nm 处的光密度更低。

实施例 25:

首先, 称取 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇

(13.6 克, 50 毫摩尔) 和 5-降冰片烯羧酸的叔丁酯 (9.7 克, 50 毫摩尔, 以单体计为 20% 摩尔), 并在玻璃瓶中混合。向该溶液中添加 96 毫升甲苯。将于 8.73 克甲苯中的 0.97 克 (η^6 -甲苯) $\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 溶液添加至上述混合物中。然后, 在室温对混合物搅拌 4 小时。通过气相色谱法确定存在于通过上述反应生产的未处理的聚合物中的剩余单体, 并通过电感耦合等离子体-发射光谱学 (ICP-OES) 确定镍含量。

借助对该溶液搅拌 24 小时, 而用 15 克 IRC-718 离子交换树脂对部分聚合物溶液 (10 克) 进行处理。对溶液进行过滤, 并借助对溶液搅拌 18 小时, 而用 5 克 Amberlyst 15 离子交换树脂对滤液进行处理。通过过滤除去离子交换树脂。然后, 通过将反应混合物倒入庚烷中而使聚合物沉淀。再对沉淀的聚合物进行过滤, 并在真空炉中于 65°C 干燥过夜。按如下测量经离子交换作用和沉淀的聚合物的光密度。通过 0.2 微米的聚四氟乙烯注射过滤器, 将在丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA) 中 20% 重量的聚合物溶液分布至 1 英寸的石英片上, 并以 500rpm 旋转 10 秒钟, 再以 2000rpm 旋转 60 秒钟。然后, 在 130°C 对石英片烘烤 60 秒钟。

利用 Cary 400 Scan UV-Vis 分光光度计, 测量 193nm 处的吸光率。在对薄膜进行评价之后, 利用 TENCOR 纵断面测绘器测量其厚度。然后, 通过将吸光率除以厚度 (微米) 来计算薄膜的光密度。

按如下, 对余下未处理的聚合物进行处理。向约 50 克聚合物溶液中添加约 25 克冰醋酸和 25 克 30% 的过氧化氢。然后在 90°C 对该混合物加热 2 小时。然后使该混合物冷却至室温。由水相分离出顶层有机相。利用 25 克冰醋酸, 25 克去离子水和 12.5 克四氢呋喃, 于 60°C 重复该萃取程序 1 小时, 然后用水进行萃取, 以便除去残留酸。通过 GC 测量过乙酸处理的聚合物的剩余单体。通过将反应混合物倒入甲醇中而使聚合物沉淀出。然后, 对沉淀的聚合物进行过滤, 并在真空炉中于 70°C 进行干燥。如上所述测量过乙酸-处理过的且沉淀的聚合物的光密度。通过 ICP-OES 测量过乙酸-处理的且沉淀的聚合物的剩余镍。结果参见下表 5。

由表 5 可以看出, 数据表明: 过乙酸处理的聚合物包含明显更低的剩余单体浓度, 更低的剩余镍浓度, 以及在 193nm 更低的光密度。

另外, 数据还表明: 用过乙酸的处理不会使酸不稳定基团去保护。用离子交换树脂-处理的和用过乙酸处理的聚合物的成分, 当通过 ^{13}C NMR 进行测量时基本相同。离子交换树脂-处理的聚合物包含 43% 摩尔的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇和 57% 摩尔的 5-降冰片烯羧酸的叔丁酯。过乙酸-处理的聚合物包含 45% 摩尔的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇和 55% 摩尔的 5-降冰片烯羧酸的叔丁酯。

表 5

处理	剩余单体(以 固体聚合物计 的 wt%)	剩余镍 (以固体聚合 物计的 ppm)	193nm 光密度(吸 光率/微米)	Mw	Mn	基于 ^{13}C NMR 的成分
未处理	14.1	5,030	-	-	-	-
离子交换并沉淀	-	38	0.227	29,700	17,900	43:57
过乙酸处理	低于 0.01	-	-	-	-	-
过乙酸处理并沉淀	-	低于 1	0.192	30,000	18,900	45:55

由上述数据可以看出, 该实施例表明: 过乙酸处理将使光密度, 剩余金属和剩余单体明显降低。

实施例 26:

首先, 称取 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇 (1.37 克, 5.0 毫摩尔) 和 0.04 克环戊烯 (0.56 摩尔), 并与足够的茴香醚一起在玻璃瓶中进行混合以制得 1.5M 单体溶液。在单独的瓶中混合 100 微升含 0.0022 克烯丙基钨(三苯基膦)triflate 的茴香醚溶液 (4mL) 和 100 微升含 0.0174 克四(五氟苯基)硼酸锂 2.5 醚合物。将该混合物添加至单体溶液中, 并在 80℃ 加热 18 小时。将溶液倒入庚烷中, 以使聚合物沉淀, 然后对聚合物进行过滤, 并在真空中于 70℃ 进

行干燥。得率为 0.67 克(49%转化率)。将聚(苯乙烯)用作标准,通过于 THF 中的 GPC 法测量聚合物的分子量: $M_w=90,600$; $M_n=38,000$, $M_w/M_n=2.38$ 。

该实施例得到了 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的均聚物,其具有窄的多分散性。

实施例 27:

首先,称取 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇(1.37 克,5.0 毫摩尔)和 0.15 克环戊烯(2.1 摩尔),并与足够的茴香醚一起在玻璃瓶中进行混合以制得 1.5M 的单体溶液。在单独的瓶中制备 100 微升含 0.0017 克催化剂 E 的茴香醚溶液(2mL)和 100 微升含 0.0080 克四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵的茴香醚溶液(2mL)。将该混合物添加至单体溶液中,并在 80℃加热 18 小时。将得到的溶液倒入 300mL 庚烷中,以使聚合物沉淀,然后对聚合物进行过滤,并在真空下于 70℃进行干燥。收率为 0.60 克(44%)。

将聚(苯乙烯)用作标准,通过于 THF 中的 GPC 法测量聚合物的分子量: $M_w=108,000$; $M_n=45,800$, $M_w/M_n=2.35$ 。

该实施例表明:利用催化剂 E, α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的均聚合将得到具有单模式多分散性的聚合物。

实施例 28:

首先,称取 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇(1.37 克,5.0 毫摩尔)和 0.15 克环戊烯(2.1 摩尔),并与足够的茴香醚一起进行混合以制得 1.5M 的单体溶液。在单独的瓶中制备 100 微升含 0.0015 克催化剂 F 的茴香醚溶液(2mL)和 100 微升含 0.0080 克四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯基铵的茴香醚溶液(2mL)。将该混合物添加至单体溶液中,并在 80℃加热 18 小时。将得到的溶液倒入 300mL 庚烷中,以使聚合物沉淀,然后对聚合物进行过滤,并在真空下于 70℃进行干燥。收率为 1.01 克(74%)。

将聚(苯乙烯)用作标准,通过于 THF 中的 GPC 法测量聚合物的分子量: $M_w=53,400$; $M_n=20,300$, $M_w/M_n=2.63$ 。

通常,本发明的催化剂体系能够使上述一种或更多种单体在相对低的催化剂浓度下进行聚合,同时具有相对高的分子量控制程度。

另外,由于根据本发明制得的氟化的多环聚合物在 157 纳米和 193 纳米降低的吸光率,因此,这些聚合物提供了在 193 纳米或 157 纳米深度 UV 平版印刷方法中用作光刻胶的理想成分。尽管不希望被任何理论所束缚,但由于降低的吸光率,因此,氟化聚合物被认为最适用于所述平版印刷方法。

实施例 29:

在 Buchi 压力反应器中混合 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的乙烯基封端的均聚物(1.50 克, 0.49 毫摩尔), [(三环己基膦)(1,5-环辛二烯)(吡啶)铱] PF_6 (21 毫克, 0.026 毫摩尔), 和甲苯(35ml), 并搅拌至溶解。将反应器密封, 充氢气(85psi), 并在 65 °C 加热 15 小时。然后, 将反应器内含物过滤通过 Whatman 42 滤纸并在减压下蒸发掉溶剂。将得到的黄色物质与 H_2O_2 (约 0.25 毫升, 30w/w) 一起溶解于丙酮(25 毫升)中。在 56 °C 对溶液加热 30 分钟, 并过滤除去固体。添加 Smopex®110 纤维状离子交换介质(Johnson Matthey) (10mg), 并对该溶液搅拌 30 分钟。在过滤通过 0.20 微米的 PTFE 过滤片(Osmonics)之后, 在减压下蒸发掉丙酮, 从而得到白色固体。将所述物质溶解于甲苯(30 毫升)中, 用水(3x20ml)进行洗涤, 并通过滴加至庚烷(150 毫升)中而发生沉淀。通过过滤分离产物, 并在真空下进行干燥(70 °C, 12 小时), 从而得到白色无定形固体(1.1 克, 73%)。

实施例 30

在 100 毫升的橡胶盖瓶中混合: α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的乙烯基封端的均聚物(1.5 克, 0.49 毫摩尔), Et_3SiH (0.31ml, 2.0 毫摩尔), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 毫克, 0.024 毫摩尔), 和甲苯(35ml)。将瓶密封, 并在 65 °C 加热 10 小时。使红黑色溶液过滤通过 0.20 微米的 PTFE 过滤片(Osmonics), 并在减压下蒸发掉溶剂。将米色产物与 H_2O_2 (约 0.25 毫升 30w/w) 一起溶解于丙酮(30 毫升)

中,并在 56℃ 对该溶液加热 30 分钟。在过滤通过 Whattman 42 滤纸以除去固体之后,添加 Smopex® 110(Johnson Matthey)(10 毫克),并对该溶液搅拌 30 分钟。使混合物过滤通过 0.20 微米的 PTFE 过滤片(Osmonics),并在减压下蒸发掉丙酮,从而得到白色固体。将所得物质溶解于甲苯(30 毫升)中,用水(3x20ml)进行洗涤,并通过滴加至庚烷(150 毫升)中而发生沉淀。通过过滤分离产物,并在真空下进行干燥(70℃, 12 小时),从而得到白色无定形固体(1.3, 87%)。

实施例 31:

在 Buchi 压力反应器中混合 80:20 的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的乙烯基封端的均聚物和 5-降冰片烯羧酸的叔丁酯(1.5 克, 0.19 毫摩尔), [(三环己基膦)(1,5-环辛二烯)(吡啶)铱] PF₆(31 毫克, 0.039 毫摩尔), 和甲苯(35ml), 并搅拌至溶解。将反应器密封, 充氢气(85psi), 并在 65℃ 加热 15 小时。在减压下蒸发掉溶剂, 并将得到的黄色物质与 H₂O₂(约 0.25 毫升, 30%w/w)一起溶解于丙酮(25 毫升)中。在 56℃ 加热 30 分钟之后, 使该溶液过滤通过 Whattman 42 滤纸以便除去固体。添加 Smopex®110(Johnson Matthey(10mg), 并对该溶液搅拌 30 分钟。使混合物过滤通过 0.20 微米的 PTFE 过滤片(Osmonics), 并在减压下蒸发掉溶剂, 从而得到白色固体。将所得固体再溶解于甲苯(30 毫升)中, 用水(3x20ml)进行洗涤, 并通过滴加至庚烷(150 毫升)中而发生沉淀。通过过滤分离产物, 并在真空下进行干燥(70℃, 12 小时), 从而得到白色无定形固体(0.97 克, 64%)。

实施例 32:

在 100 毫升的橡胶盖瓶中混合: 80:20 的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的乙烯基封端的均聚物和 5-降冰片烯羧酸的叔丁酯(1.4 克, 0.18 毫摩尔), Et₃SiH(0.12ml, 0.73 毫摩尔), H₂PtCl₆·6H₂O(10 毫克, 0.024 毫摩尔), 和甲苯(35ml)。将瓶密封, 并在 65℃ 加热 10 小时。该黄色溶液是红-黑色的。在过滤通过 Whattman 42 滤纸之后, 在减压下蒸发掉溶剂。将所得米色产物与 H₂O₂(约 0.25

毫升 30w/w)一起溶解于丙酮(30 毫升)中,并在 56℃对该溶液加热 30 分钟。在过滤通过 Whattman 42 滤纸以除去固体之后,添加 Smopex® 110(Johnson Matthey)(10 毫克),并对该溶液搅拌 30 分钟。使混合物过滤通过 0.20 微米的 PTFE 过滤片(Osmonics),并在减压下除去丙酮,从而得到白色固体。将所得物质溶解于甲苯(30 毫升)中,用水(3x20ml)进行洗涤,并通过滴加至庚烷(150 毫升)中而发生沉淀。通过过滤分离产物,并在真空下进行干燥(70℃, 12 小时),从而得到白色无定形固体(1.32 克, 88%)。

表 6

实施例	改性	转化率 ^a	处理前的 Mw ^b	处理后的 Mw ^b	处理前的 OD ^c	处理后的 OD ^c
29	氢化	>97	3076	4006	0.45	0.07
30	硅氢化	67	3076	3778	0.45	0.22
31	氢化	>97	7655	7742	0.35	0.11
32	硅氢化	63	7655	8047	0.35	0.27

^a 转化率(%)通过综合后-处理前后聚合物的 ¹H NMR 光谱(Δ 4.5-6.0ppm)而获得,并表示在聚合物末端通过氢或氢硅烷,不饱和度的消耗量。

^b 通过 GPC 获得的分子量。

^c 在 193nm 测量的光密度(吸光率/微米)。

后处理:

正如由上述实施例可以看出的那样,本发明还涉及借此对本发明中所披露的聚合反应所产生的反应混合物进行后处理的方法。所述后-处理提供了许多优点,如降低聚合物产物的光密度;减少存在于聚合物产物中剩余金属和/或催化剂的量;并且所述后处理通常不会对非强制地存在于聚合物产物中的任何酸不稳定侧基进行去保护。

例如,根据本发明生产的均聚物或共聚物的分子量可通过利用线

性或支链的 C_2-C_{20} 烯烃化合物(例如 1-己烯)而进一步控制。将所述化合物用来控制根据本发明生产的聚合物的分子量另外的优点在于:上述烯烃化合物将减少在聚合期间从单体中分裂出的、酸不稳定基团的量(如果存在的话)。

如以上的讨论,本发明还提供借此将降低根据本发明制得的、含烯烃端基的氟化聚合物的光密度的方法。例如,通过用来降低根据本发明制得的氟化聚合物光密度的后聚合反应包括但不限于:环氧化作用,氢化,加氢醛化,硅氢化,环丙烷化(不仅形成烃环丙基而且形成氟化环丙基基团)。

根据本发明生产的聚合物组合物如果经受过酸后-处理(例如过磺酰,过铬酸,过乙酸等等)的话,将取得如下一项或更多项的降低:(1)聚合物的光密度(在一种情况下,通过减少烯烃端基的量,如果存在的话);(2)除去剩余催化剂和如果存在的话助催化剂;和(3)除去剩余单体(估计可能通过环氧化作用和萃取)。令人惊奇地,聚合物的过酸后处理不会使酸不稳定基团分解,所述基团是聚合物骨架的侧基。

分子量控制:

如上所述,通过利用 CTA(例如 1-己烯或环戊烯),本发明还能够对根据本发明生产的聚合物进行分子量控制。

金属和单体的除去:

如上所述,通过用过酸的后-处理,本发明能够除去剩余金属以及剩余单体。

目的在于降低多环聚合物光密度的另一后-处理:

如上所述,作为降低聚合物的光密度,本发明并不局限于用作后聚合处理的过酸处理。可以认可的其它后聚合处理是在 157nm 和 193nm 能够将烯烃端基变换成更少吸光的任何化学反应。这些反应包括但不限于环氧化作用,氢化,加氢醛化,硅氢化,环丙烷化(不仅形成烃环丙烷基而且形成氟化环丙烷基基团)。

氟化的酸不稳定单体:

利用氟化的酸不稳定单体可以更进一步地降低本发明聚合物产物

的光密度。

根据本发明制得的光刻胶组合物的使用方法在本领域是熟知的(例如参见 US6,136,499 和 6,232,417, 在此将聚合物光刻胶组合物于平版印刷中的使用方法的内容引入作为参考)。

尽管本发明已参考某些优选的实施方案进行了说明和描述, 但显而易见的是, 对于本领域普通技术人员而言, 在阅读并理解了本说明书和附图之后, 可作出行将的变更和改进。特别是, 即使在结构上不
与本发明举例性实施方案中完成该功能所披露的结构相当, 但除非另有说明, 通过上述整体(部件, 组件, 装置, 组合物等等)所完成的种种功能, 用来描述所述整体的术语(包括参考“意思是”)相当于完成所述整体特定功能的任何整体(即功能等效)。另外, 尽管仅参考若干个图解实施方案之一对本发明的特征进行了描述, 但是, 当对于任何给定的或特定的应用所希望且有利时, 这样的特征可以与其它实施方案的一个或更多个特征相结合。

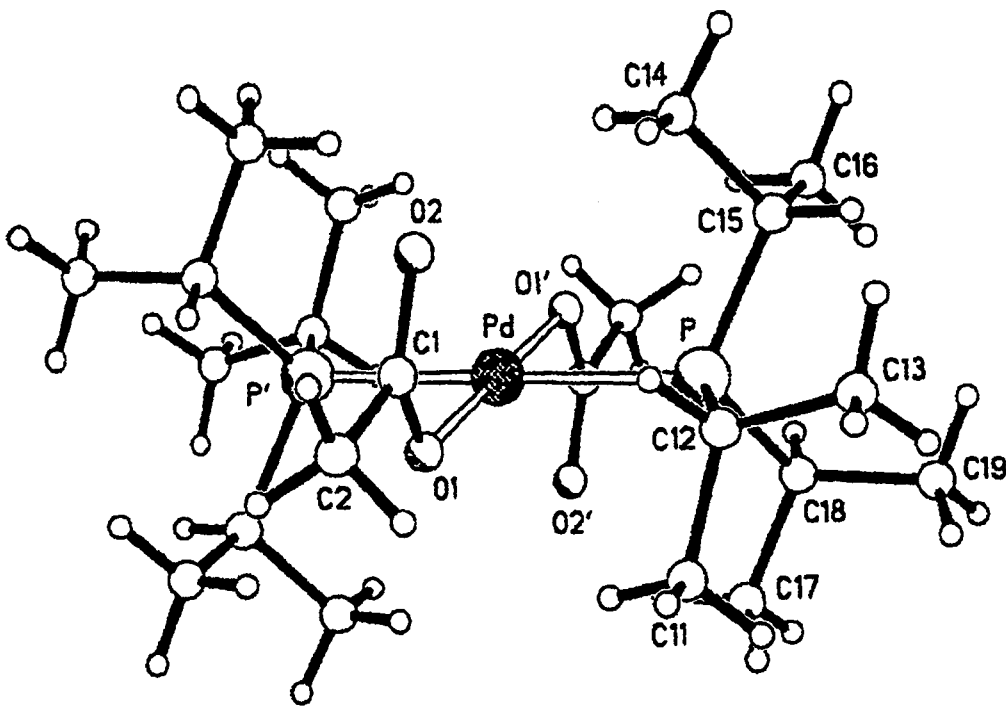
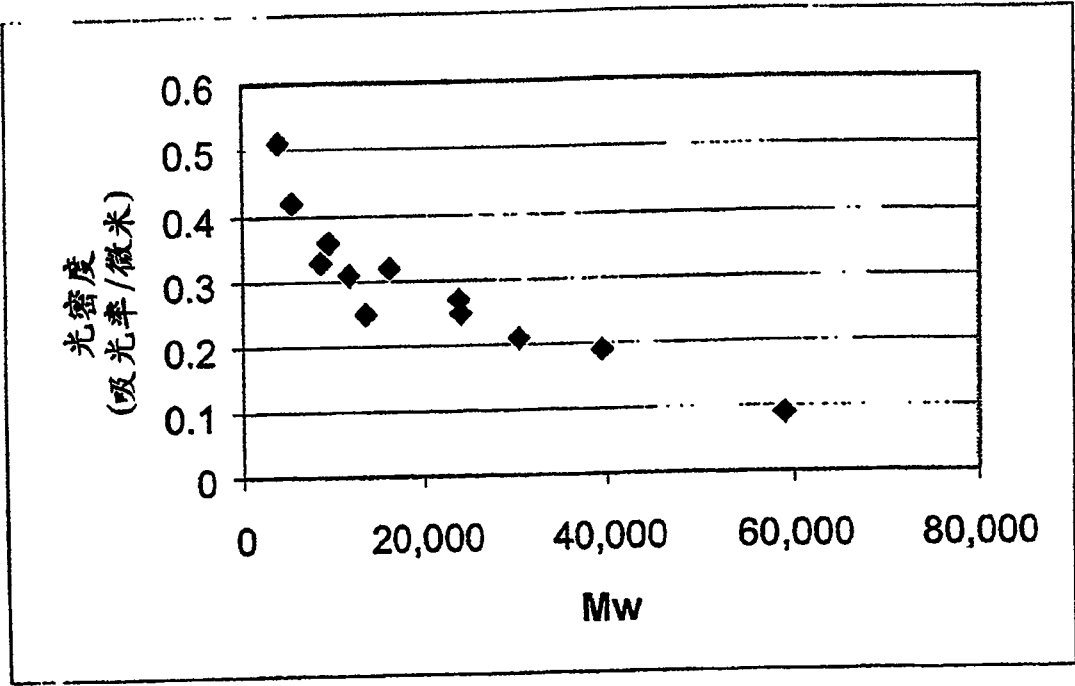
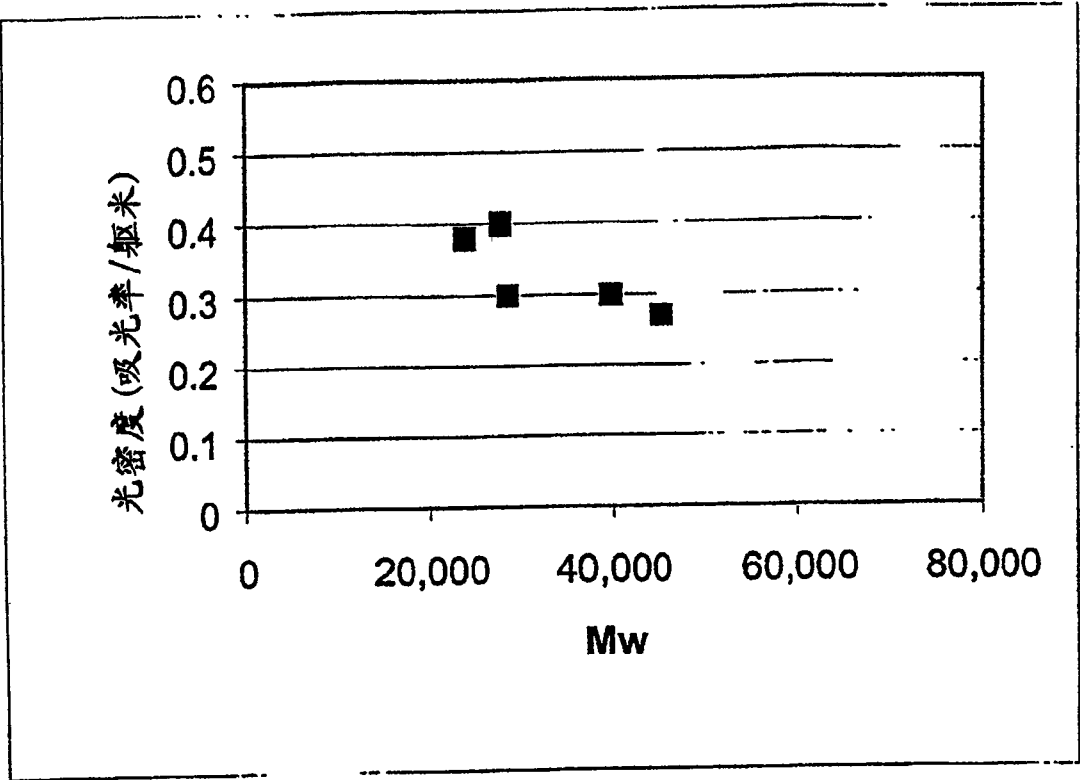


图1



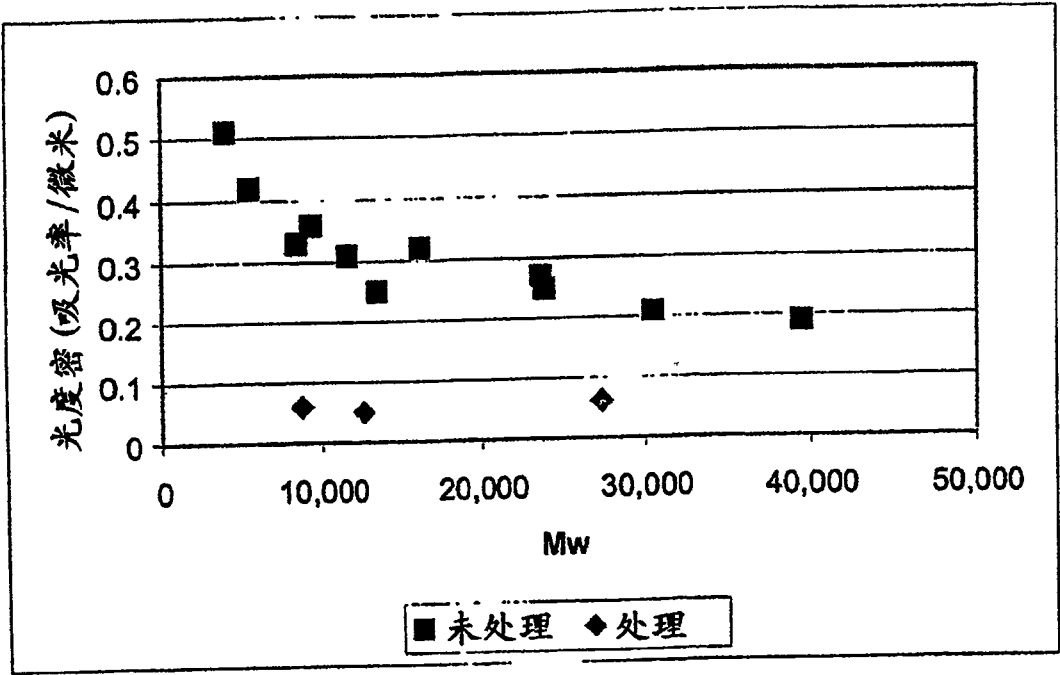
OD对利用钨催化剂制得的 α, α -二(三氟甲基)二环
[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的均聚物的Mw的示图

图2



OD对利用镍催化剂制得的 α, α -二(三氟甲基)二环
[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇的均聚物的Mw的示图

图 3



OD对在用乙酸和过氧化氢处理前后,利用钨催化剂制得的 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇均聚物的Mw的示图

图 4

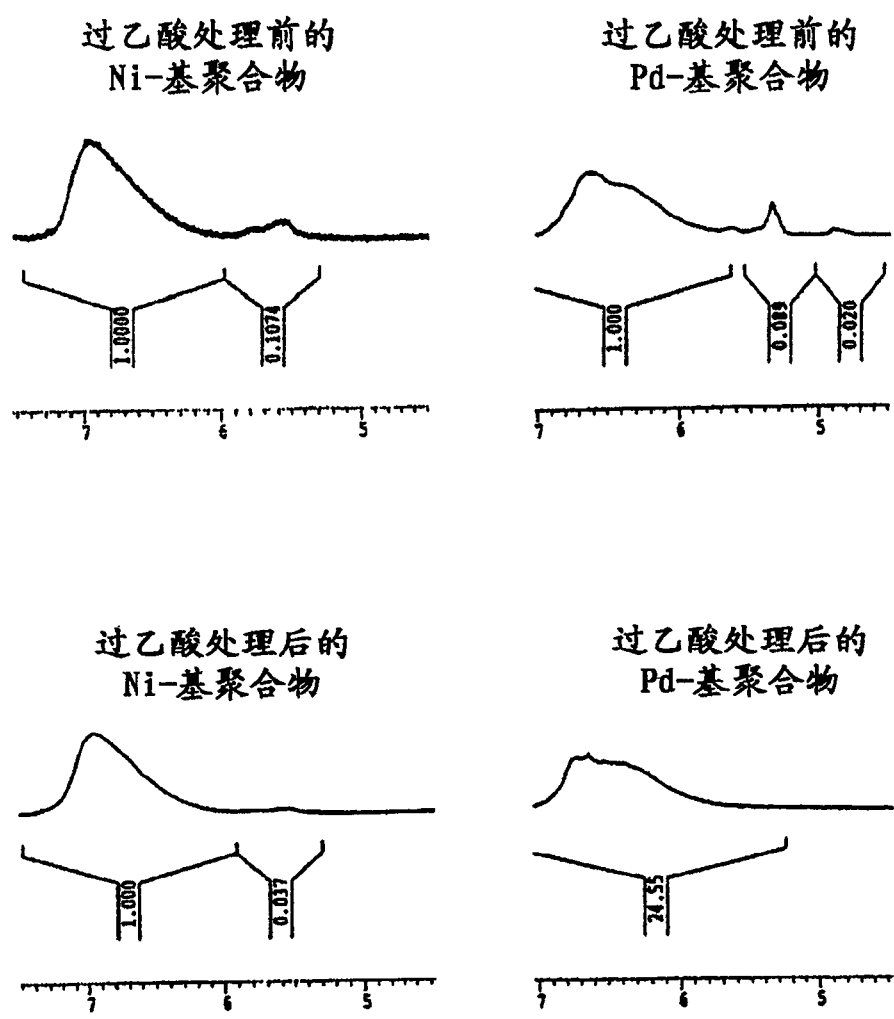
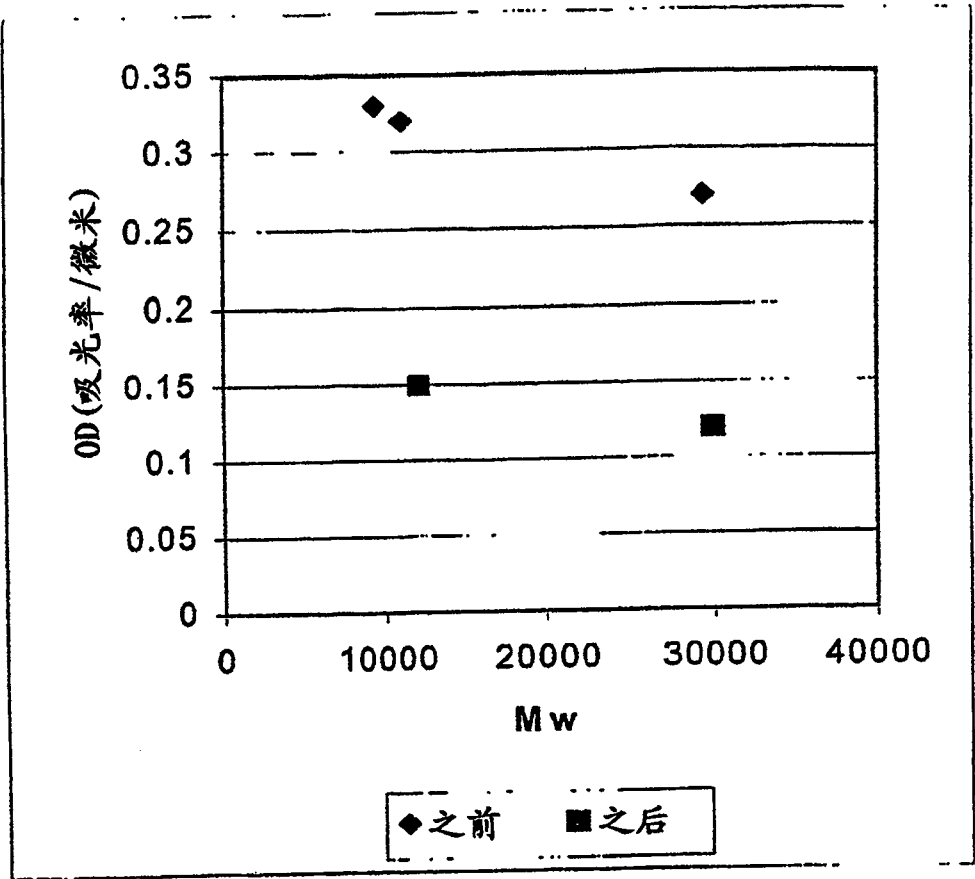


图5



OD对用乙酸和过氧化氢处理前后,利用钨制得的
 α, α -二(三氟甲基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2-乙醇
和5-降冰牛烯羧酸的叔丁酯的共聚物的Mw的示图

图 6